

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Marc LASSUS

Ingénieur I.N.S.A.

Première Thèse

SUR LA CÉMENTATION EN PHASE GAZEUSE
DU FER ET DES ACIERS PAR LE FLUORURE DE CHROME

Deuxième Thèse

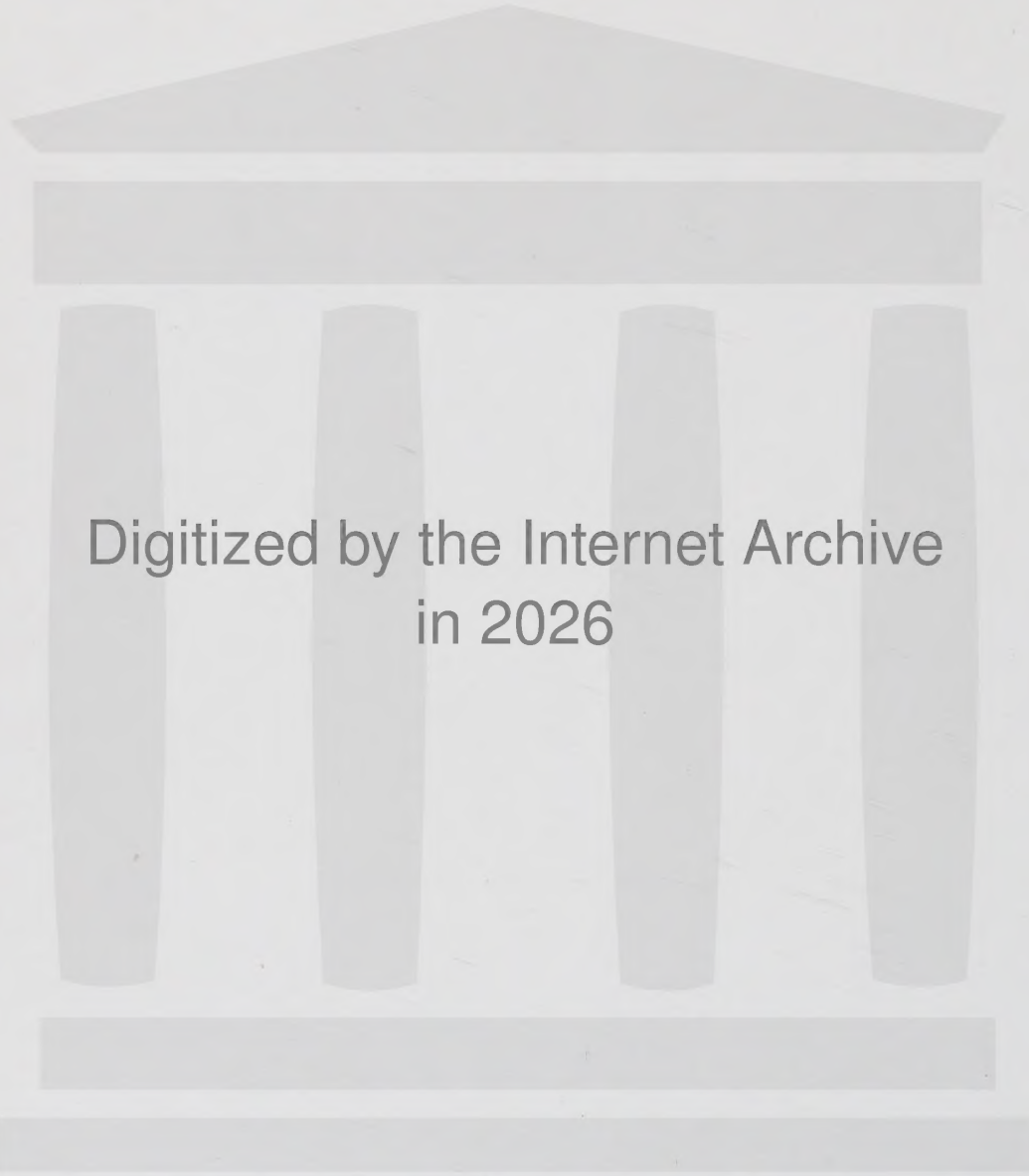
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE	Président
Ch. EYRAUD	} Examineurs
R. RIVIERE	
G. MONNIER	

LYON

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552604_0041

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Marc LASSUS

Ingénieur I.N.S.A.

Première Thèse

SUR LA CÉMENTATION EN PHASE GAZEUSE
DU FER ET DES ACIERS PAR LE FLUORURE DE CHROME

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE	Président
Ch. EYRAUD	} Examineurs
R. RIVIERE	
G. MONNIER	

LYON

1967

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M. MESNARD

M. BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
PRETTRE, Chimie industrielle
COURTY, Chimie-Physique
KUHNER, Botanique
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie générale II
JANIN, Physique générale
FLANDRIN, Géologie appliquée
BERNARD, Physique industrielle
NIGON, Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri, Géologie générale
WAUTIER, Zoologie
CHOPIN, Chimie biologique
CUEILLERON, Chimie
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée
SÂRAZIN, Physique nucléaire
BOIDIN, Microbiologie et Mycologie
PERES, Physiologie
MESNARD, Electronique
GRANDMONTAGNE, Physique

MM. BOUTILLIER, Minéralogie
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique
DREUX, Chimie organique
TEICHNER, Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY, Zoologie
MERLIN, Chimie analytique
DUFAY Maurice, Physique de l'atmosphère
PHILBERT, Physique nucléaire
COHEN-ADAD, Chimie
DAVID Louis, Géologie générale
CHANEL, Psychophysiologie
MAURY, Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ, Physique nucléaire
GAUTHIER Jean, Chimie
GAUME, Physique expérimentale
UZAN, Physique
LEGAY, Biologie animale
LAFORGUE, Physique
GERMAIN, Chimie
CHENEVOY, Géologie appliquée
BIGAY, Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON, Mathématiques
GINET, Zoologie
ASCH, Physique
MICHEL Pierre, Minéralogie
Mlle MAITROT, Physique
MM. GEVIN, Géologie générale
PONASSE, Mathématiques
d'INCAN, Physique C.S.U
LEFEBVRE, Mathématiques
PERNET, Mathématiques
CHERY, Physique
BERGEON, Physique C.S.U

Mlle GAUTHERON, Chimie biologique
MM. DESCOTES, Chimie organique
ERBEIA, Physique
Mme ERICSON, Physique générale
MM. LEMOIGNE, Botanique
MARTEL, Mécanique
MATHIEU, Mécanique des fluides
MICHEL Georges, Biochimie
PICARD Philippe, Mathématiques
LEBRETON, Biologie végétale
TOUSSET, Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM. DEMARCQ, Géologie générale
DAVID Jean, Biologie animale
FEUVRAIS, Physique-Electricité
SCHMITT, Physique C.P.E.M.
LAURENT, Chimie organique
ROT, Mathématiques
BETHOUX, Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS, Mathématiques
M. GUSAKOW, Physique
Mlle THOMAS, Chimie minérale
MM. AUBIN, Analyse numérique
BUCHWALTER, Mathématiques
BOUZON, Mathématiques C.S.U.

M. COSNIER, Psychophysiologie
Mlle LAMOURE, Biologie végétale
MM. PORTHAULT, Chimie C.S.U.
VALLET, Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU, Analyse numérique
ENAY, Géologie
BERTHET, Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN, Biologie animale
DELMAU, Physique
EL BAZ, Physique-Electricité
FONTANGES, Physiologie
HUET, Chimie C.P.E.M.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON, Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Métaux de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Je prie Monsieur le Professeur M. PRETIRE, Membre correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie de l'INSA, de bien vouloir agréer, l'expression de ma déférente gratitude pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon Jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD, Directeur du Département de Mécanique à l'INSA, qui a bien voulu examiner mon travail.

Que Monsieur le Professeur R. RIVIERE, Maître de Conférences à l'INSA, qui m'enseigna le premier la cristallographie trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. L'aide qu'il m'a apportée en me faisant bénéficier de sa grande expérience des techniques radiocristallographiques et en me permettant d'utiliser les installations de son laboratoire a été essentielle pour la conduite de cette étude. Je tiens également à remercier ses collaborateurs directs Messieurs J. DUBOIS et X.S. MAI.

C'est Monsieur le Professeur G. MONNIER, Maître de Conférences à l'INSA, Service Chimie des Métaux, qui m'a proposé ce sujet de recherche et qui en a assumé la direction. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour l'atmosphère qu'il a su créer autour de lui et pour l'orientation qu'il a donnée à mon travail par ses conseils, ses critiques et ses encouragements.

Qu'il me soit permis d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. CASTAING, Directeur du Département des Matériaux à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, pour les facilités dont il m'a fait bénéficier en me permettant notamment d'utiliser le microanalyseur à sonde électronique de l'ONERA.

Je remercie également Messieurs H. BUCKLE et P. GALMICHE, Ingénieurs de Recherche à l'ONERA, qui m'ont fait profiter de leur grande expérience dans les domaines de la diffusion intermétallique et des traitements de surface.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur G. POMEY, Chef du Service Essais Mécaniques et Traitements Techniques à l'IRSID qui, en me donnant des étalons d'alliage fer-chrome de haute pureté m'a permis d'entreprendre mes premières analyses de couches de diffusion fer-chrome.

Je remercie aussi Monsieur R. FRUCHART, Maître de Recherche au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, dont la grande compétence dans le domaine des composés semi-métalliques a été pour moi une aide précieuse.

Je dois également à Monsieur J.P. BOUCHAUD, Attaché de Recherche au CECM de Vitry, certaines expériences de diffraction X réalisées par lui-même et je lui en suis reconnaissant.

Je ne saurais trop insister ici sur tout ce que je dois à mon camarade de travail M. PAPAPIETRO pour son aide journalière et pour l'exemple qu'il a toujours été pour moi par son dévouement et son sérieux.

Je remercie enfin mes autres camarades de laboratoire Messieurs S. AUDISIO, M. AYEL, Cl. BIGNON, H. MAZILLE et E. RAKOTOMARIA pour m'avoir permis de travailler dans une ambiance sympathique.

TABLE DES MATIERES

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	2
<u>PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> .-	
<u>CHAPITRE I : LES CONDITIONS DE LA CEMENTATION</u>	4
1.1. Choix du procédé.....	4
1.2. Description du procédé.....	4
1.3. Réalisation de l'installation de cémentation.....	5
1.4. Matériaux utilisés.....	7
<u>CHAPITRE II : TECHNIQUES DE MESURE</u>	8
2.1. Examens micrographiques.....	8
2.2. Dosage chimique du chrome apporté par cémentation.....	8
2.3. Mesure de la concentration dans les couches de diffusion.....	9
2.3.1. Détermination de la concentration en chrome par la mesure des paramètres cristallins.....	9
2.3.2. Détermination de la composition des couches de diffusion à l'aide du microanalyseur à sonde électronique.....	14
2.4. Identification et structure des composés formés par diffusion.....	16
<u>DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION</u> .-	
<u>CHAPITRE III : PHASES INTERMETALLIQUES FORMEES PAR CEMENTATION EN PHASE GAZEUSE PAR LE CHROME</u>	18
3.1. Cémentation du fer.....	18

	page
3.1.1. Aspect chimique du processus d'apport du chrome.-.....	18
3.1.2. Aspect structural du processus de cémentation du fer pur.-.....	21
3.1.3. Etude du phénomène de diffusion.-.....	30
3.2. Cémentation des aciers inoxydables austénitiques.-.....	37
 <u>CHAPITRE IV : PHASES SEMI METALLIQUES OBTENUES LORS DE LA CEMENTATION</u> <u>PAR LE CHROME.-.....</u>	40
4.1. Cémentation des aciers au carbone.-.....	40
4.1.1. Nature et composition des couches de carbures formées à la surface des aciers au carbone.-.....	41
4.1.2. La phase $(Cr,Fe)_7C_3$.-.....	43
4.2. Etude structurale de la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$.-.....	45
4.2.1. Conditions expérimentales.-.....	45
4.2.2. Stabilité des phases en présence - propriétés.-.....	45
4.2.3. Données cristallographiques sur le carbure Cr_7C_3 pur.-	46
4.2.4. Données cristallographiques sur la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$.-.....	48
4.2.5. Structure de la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$.-.....	52
4.3. Processus de la formation des couches de carbures.-.....	56
4.3.1. Section isotherme du diagramme ternaire fer-chrome- carbone.-.....	56
4.3.2. Mécanisme de formation et de croissance de la couche de carbures.-.....	59
4.3.3. Propriétés des couches de carbures.-.....	60
4.4. Rôle de l'azote dans la cémentation par le chrome du fer et des aciers.-.....	60
 <u>CONCLUSION.-.....</u>	62
<u>BIBLIOGRAPHIE.-.....</u>	64

I N T R O D U C T I O N

Le problème des cémentations métalliques suscite depuis longtemps un intérêt particulier et, dans ce domaine, l'exemple précis de la cémentation du fer par le chrome est à l'origine d'un grand nombre de travaux. Le chrome est l'élément fondamental caractéristique des aciers inoxydables. La corrosion étant essentiellement un phénomène de surface, il n'est pas étonnant que l'on ait recherché des procédés permettant d'enrichir en chrome uniquement la surface du fer.

Lorsque, à haute température, du chrome est apporté à la surface d'échantillons de fer ou d'aciers il se forme, par suite de la diffusion des atomes de chrome dans le métal de base, un alliage inoxydable superficiel. La plupart des procédés mis au point utilisent un composé volatil du chrome. Ils conduisent à la formation de zones superficielles riches en chrome, d'épaisseur bien régulière, dont les propriétés de résistance à la corrosion humide et à l'oxydation sèche sont très intéressantes. L'adhérence de ces couches inoxydables est excellente car aucune discontinuité physique n'existe entre l'alliage superficiel et le métal de base.

Leur grande ductilité autorise en outre des opérations de formage après traitement. Dans certains cas les composés superficiels formés présentent une dureté et une résistance à l'usure considérables : couches de carbures de chrome formées par traitement des aciers au carbone.

Tout phénomène de cémentation en phase gazeuse peut être décomposé en :

- un processus thermochimique par lequel une réaction chimique de transport fournit un métal d'apport à la surface d'un matériau de base.
- un processus physique au cours duquel les atomes apportés à la surface diffusent dans le métal support.

Chacun de ces deux mécanismes justifie, par l'étendue des facteurs qui entrent en jeu, une étude particulière. Nous n'abordons ici que l'étude de l'aspect physique du phénomène ; l'étude thermodynamique des réactions chimiques qui interviennent au cours de la cémentation du fer par le chrome a fait l'objet d'un travail parallèle dans notre laboratoire (¹).

Des techniques expérimentales très fines (diffraction des rayons X, microscopie, microanalyse par sonde électronique) appliquées à l'étude de la composition et de la structure cristalline des couches de diffusion formées à la surface du fer et des aciers nous ont permis de mieux définir les facteurs qui régissent la diffusion du chrome dans ces différents matériaux au cours d'expériences de cémentation.

Dans une première partie intitulée "Techniques expérimentales" nous consacrons le premier chapitre au choix et à la description d'un procédé de cémentation permettant de maintenir à la surface du fer une concentration en chrome homogène et constante au cours du temps. Nous avons groupé dans un deuxième chapitre la description des techniques de mesure communes à l'ensemble de notre étude.

La deuxième partie "Résultats expérimentaux et interprétation" se décompose en deux chapitres qui traitent successivement :

- Chapitre 3 : Phases intermétalliques obtenues lors de la cémentation en phase gazeuse par le chrome : processus d'apport du chrome à la surface du fer, modifications structurales entraînées par la diffusion du chrome dans le fer et les aciers inoxydables austénitiques.

- Chapitre 4 : Phases semi-métalliques obtenues lors de la cémentation en phase gazeuse par le chrome : nature, composition et structure cristalline des composés chrome-carbone et chrome-azote formés à la surface du fer et des aciers au carbone.

B I B L I O G R A P H I E

Les différents procédés de cémentation par le chrome mis au point jusqu'ici peuvent se classer comme suit :

- Techniques utilisant une interaction solide-solide :

KELLEY ⁽²⁾ a le premier préparé les couches de diffusion fer-chrome par chauffage à 1300°C de pièces de fer dans de la poudre de chrome sous atmosphère d'hydrogène. LAISSUS ⁽³⁾ employant une méthode analogue a étudié la cémentation des alliages ferreux par le chrome et les propriétés

de résistance à l'usure des couches obtenues. La cémentation par le chrome fut alors appelée "chromisation" par analogie avec le terme anglais "chromizing" désignant cette technique.

- Techniques utilisant une phase gazeuse :

- Chlorure : MARSHALL ⁽⁴⁾ un peu plus tard, utilise un mélange gazeux contenant du chlore. Le chlorure de chrome formé - qui est volatil - réagit avec le fer. Le traitement peut s'effectuer à des températures plus basses (1000° - 1100°C). Dès 1934, sous l'impulsion de BECKER ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ qui préconise l'emploi direct de chlorure de chrome vapeur, la technique de cémentation par le chrome prend, en Allemagne, un développement industriel important (procédé B.D.S.) ⁽⁷⁾. Par la suite, en U.R.S.S., de nombreux chercheurs se penchent sur ce problème : NIKOLAEV ⁽⁸⁾, IZGARISHEV ⁽⁹⁾, MINKEVITCH ⁽¹⁰⁾, GORBUNOV ⁽¹¹⁾, ARKHAROV ⁽¹²⁾, DUBININ ⁽¹³⁾.

- Fluorure : GALMICHE utilise le fluorure de chrome comme agent d'apport ⁽¹⁴⁾ (procédé O.N.E.R.A.).

- Iodure : SAMUEL et LOCKINGTON ⁽¹⁵⁾ ont développé une technique de cémentation "en caisse". L'halogénure employé est l'iodure de chrome (procédé D.A.L.).

Il existe également des procédés tels que les dépôts de chrome en bain de sel ⁽¹⁶⁾ ou par vaporisation sous vide ⁽¹⁷⁾ mais leurs applications sont limitées. Ces dernières années, de nombreux travaux ont encore été effectués notamment en U.R.S.S. ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾ ⁽²⁶⁾. Récemment SAMUEL, dans sa thèse ⁽²²⁾, a mis en évidence l'intérêt d'un chauffage par haute fréquence pour obtenir des couches de diffusion d'épaisseur importante pendant des temps de traitement très courts.

Les études à caractère fondamental sont en nombre limité. Signalons les travaux de WAGNER et STEIN ⁽²³⁾, de HOAR et CROOM ⁽²⁴⁾ sur l'aspect thermodynamique des réactions chimiques mises en jeu, de BUCKLE ⁽²⁵⁾ et de DUBININ ⁽²¹⁾ ⁽²⁶⁾ sur l'étude mathématique du phénomène de diffusion et sur les modifications structurales pouvant intervenir au cours du processus. Citons enfin l'ouvrage de GORBUNOV ⁽¹⁷⁾ "Couches de diffusion dans le fer et l'acier".

P R E M I E R E P A R T I E

T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S

CHAPITRE I : LES CONDITIONS DE LA CEMENTATION

1.1. Choix du procédé

Il nous fallait choisir parmi les nombreux procédés décrits dans la littérature une technique d'apport du chrome. Des essais comparatifs nous ont conduit à retenir le procédé de cémentation O.N.E.R.A., mis au point par GALMICHE. Les facteurs qui ont justifié ce choix sont :

- la simplicité de mise en oeuvre,
- l'obtention d'un dépôt de chrome régulier et d'une concentration homogène sur toute la surface des pièces (par opposition aux procédés consistant à faire circuler un mélange gazeux halogénure de chrome/hydrogène sur des échantillons portés à haute température ⁽²⁷⁾),
- la conservation de la charge de chrome par l'emploi de fluorure de chrome, le seul des halogénures de chrome à n'être pas hygroscopique.

1.2. Description du procédé

La technique O.N.E.R.A. est un procédé de cémentation dit "en caisse" qui s'effectue industriellement à des températures de l'ordre de 950°C à 1000°C. Les fours utilisés sont généralement des fours cloches ⁽²⁸⁾. Les enceintes de cémentation sont introduites dans le four chaud et protégées pendant le traitement par un gaz réducteur (ammoniac ou hydrogène). Le refroidissement des enceintes est conduit hors du four. Le procédé comporte quelques variantes suivant la forme et la nature des pièces à traiter ⁽²⁹⁾. Le plus souvent les échantillons sont mis au contact du chrome pur en grains. Un cément, constitué de fluorure d'ammonium (NH_4F) et de fluorure de chrome (CrF_2), est placé à la partie inférieure de l'enceinte. Il est isolé des pièces par du chrome en grains ou par une cage permettant les échanges gazeux.

Mécanisme : Au cours de la montée en température le fluorure NH_4F se sublime

puis se dissocie :



L'ammoniac se dissocie à son tour et donne de l'azote et de l'hydrogène. Le fluorure d'hydrogène attaque le chrome en grains placé à proximité suivant la réaction :



GALMICHE (¹⁴) constatant qu'il n'y a pas de départ de fer des échantillons au cours du traitement propose le processus suivant :



La réaction (3) s'effectue à la surface du fer. Le mécanisme d'apport du chrome se poursuit de lui-même du fait de la régénération du fluorure d'hydrogène. Les atomes de chrome libérés à la surface du fer par la phase gazeuse diffusent ensuite dans le fer. Le fluorure de chrome contenu dans le ciment en très faibles quantités ne sert qu'à pallier un déficit éventuel du fluorure d'hydrogène.

1.3. Réalisation de l'installation de cémentation

Sur la figure 1 est représenté le schéma de l'installation conçue pour effectuer nos essais. Les dimensions choisies pour les enceintes de cémentation et pour le tube laboratoire sont très inférieures à celles qui sont données pour les installations industrielles (³⁰). Les durées de mise en température et de refroidissement des pièces sont ainsi considérablement diminuées.

Les enceintes réactionnelles sont constituées par de petites capsules cylindriques en acier de dimensions : ϕ ext = 26 mm, l = 100 mm (épaisseur du tube : 1,5 mm). Elles sont fermées par un couvercle assurant une étanchéité convenable sans interdire pour autant les échanges gazeux lorsqu'une différence de pression existe entre les atmosphères intérieure et extérieure à l'enceinte. Le tube laboratoire est en acier réfractaire NS 30, matériau qui présente une bonne résistance à l'oxydation à haute température, au choc thermi-

que et au fluage. Ses dimensions sont : ϕ int. = 28 mm, longueur = 550 mm, épaisseur = 2 mm.

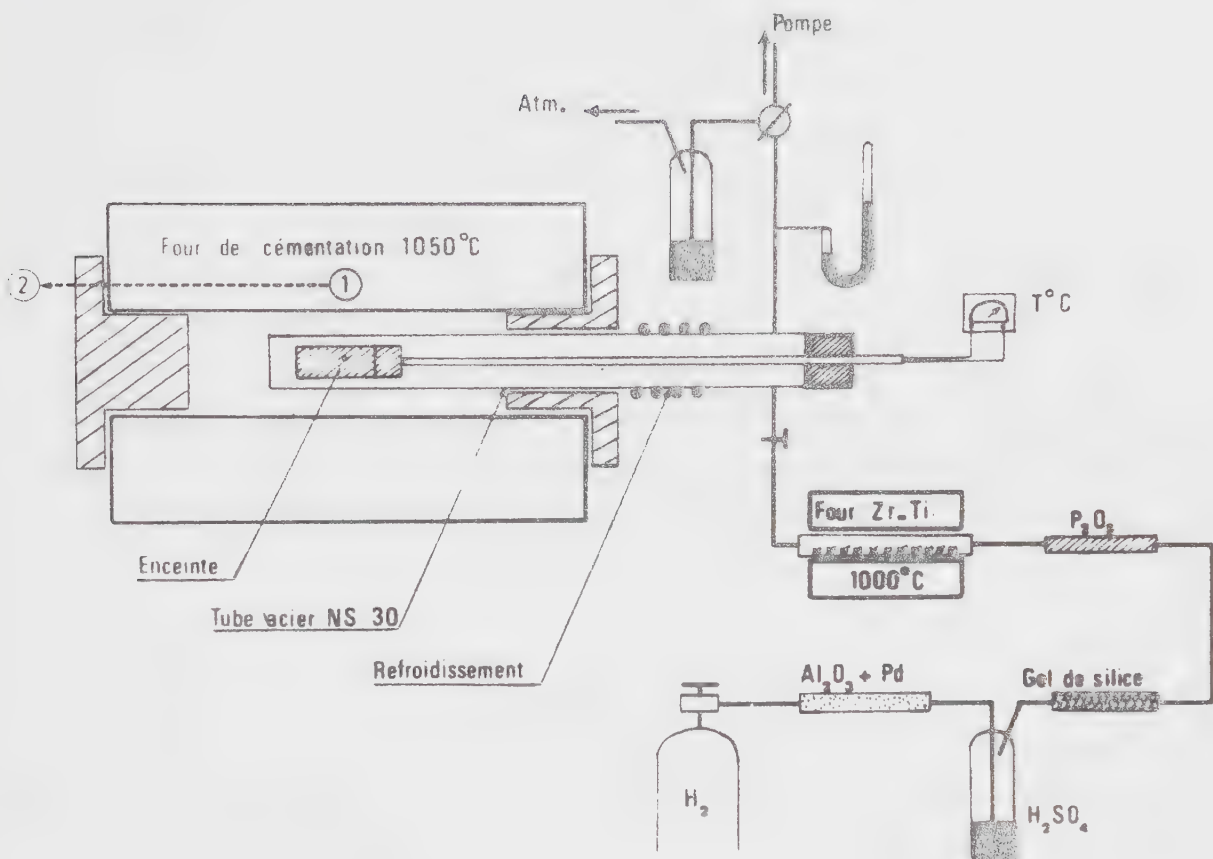


Fig. 1. Schéma de l'installation de cémentation.-

Un système de pompage permet d'évacuer l'air contenu dans l'ensemble de l'installation avant la mise en route d'un essai. Un train de purification de l'hydrogène, choisi comme gaz protecteur, permet d'enlever l'oxygène, l'eau et l'azote contenus dans ce gaz. Ces traitements de purification ne sont pas réalisés dans les essais industriels courants, mais ils sont nécessaires pour l'étude approfondie du phénomène de diffusion et des réactions chimiques de surface.

Le four utilisé (four ADAMEL type : T5HT) peut être déplacé horizontalement sur des rails d'une position attente (tube hors du four) à une position travail (tube et enceinte réactionnelle introduits dans le four). Le refroidissement est effectué sous atmosphère contrôlée. La température du four est maintenue constante à $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Au milieu du four, une zone de 100 mm de long garde une température homogène. Un thermocouple platine-platine rhodium disposé au niveau de la capsule de cémentation contrôle en permanence la température.

La montée en température se fait en quelques minutes. En pratique, il faut moins de 5 minutes pour que la température passe de 800°C , température au-dessous de laquelle le phénomène de diffusion du chrome dans le fer est négligeable, jusqu'à 1000°C , température usuelle des traitements. Le refroidissement est rapide : un serpentín de cuivre refroidi par une circulation intérieure d'eau permet d'abaisser la température de l'enceinte de 1000°C à 700°C en moins de 3 minutes.

1.4. Matériaux utilisés

Le chrome : Le chrome servant de réserve est du chrome en grains (la dimension de ces grains est de 1 mm environ) préparé par aluminothermie. La composition est donnée dans le tableau 1 ci-dessous :

Elément dosé	Cr	Al	Fe	C	Si	S	P	N	O ₂	H ₂	Pb
% poids	99	0,25	0,2 0,3	0,02	0,05 0,1	0,015 0,025	0,001	0,02	0,120	0,001	0,002

Tableau I : Composition du chrome de la charge.-

Le fer et les aciers : Notre étude de la cémentation du fer concerne :

- le fer Armco.
- le fer de fusion de zone.

La composition de ces deux nuances de fer ainsi que celle des autres matériaux étudiés (aciers au carbone et aciers inoxydables) sera donnée plus loin dans les paragraphes correspondants.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE MESURE

Les couches de diffusion étudiées ont une épaisseur très faible (quelques microns à quelques dizaines de microns). Il est nécessaire, pour déterminer leur composition et leur structure cristalline, d'utiliser des techniques d'études et d'analyses particulières.

2.1. Examens micrographiques

L'examen des zones de diffusion en coupe métallographique renseigne sur la pénétration du chrome. Cette technique, complétée par des mesures de microdureté, rend parfois possible la localisation et l'identification de certaines phases.

L'observation en coupe de la surface des échantillons cimentés nécessite des précautions particulières pour les préparations métallographiques. L'enrobage dans une résine thermodurcissable ne peut empêcher, lors du polissage, un arrondissement du bord des échantillons. Un dépôt épais de cuivre ou de nickel électrolytique à la surface des échantillons cimentés est alors nécessaire pour obtenir, après polissage, une coupe parfaitement plane de la zone de diffusion.

2.2. Dosage chimique du chrome apporté par cémentation

L'étude cinétique des réactions chimiques et de la diffusion intermétallique suppose connues les quantités de chrome apportées au cours des traitements. L'analyse chimique permet cette évaluation. La méthode d'analyse utilisée consiste à dissoudre les échantillons dans un mélange acide nitrique - acide chlorhydrique. La solution est débarrassée des ions Cl^- et NO_3^- par évaporation en présence d'acide sulfurique. Le chrome est ensuite oxydé à l'état d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par le persulfate de potassium, puis dosé soit

par colorimétrie soit par réduction à l'aide d'un excès de sulfate ferreux et dosage de l'excès par le permanganate de potassium.

2.3. Mesure de concentration dans les couches de diffusion

Nous avons écarté le procédé souvent employé dans les études de diffusion qui consiste à prélever par usinage mécanique des pellicules de matière et à les analyser chimiquement. En effet, l'épaisseur de matière enlevée à chaque opération par cette technique n'est jamais inférieure à 10 microns, ce qui rend impossible l'étude précise de la composition des couches de diffusion de faible épaisseur.

Nous avons repris les techniques d'analyse spectrale déjà appliquées à ce problème (³¹) (³²). L'un des procédés consiste à déplacer l'échantillon à analyser sous une contre-électrode fixe afin de réaliser une volatilisation très superficielle de l'alliage de surface (l'arc électrique est en effet très destructif). En dépit d'une longue étude systématique, la reproductibilité de nos mesures a toujours été médiocre.

Une deuxième méthode spectrale, méthode dite de "transfert sur contre-électrode" qui consiste à faire une dilution de l'alliage à étudier par volatilisation sur une contre-électrode n'a pas donné de résultats plus encourageants. Les teneurs trop fortes des éléments à analyser et le fait que les concentrations varient très rapidement en fonction de la profondeur sont à l'origine de nos échecs.

La diffraction des rayons X par utilisation du diffractomètre à compteur et la microanalyse par sonde électronique de CASTAING sont finalement les deux techniques qui nous ont permis d'effectuer les mesures de concentration dans les couches de diffusion.

2.3.1. Détermination de la concentration en chrome par la mesure des paramètres cristallins.

Cette technique ne s'applique qu'à l'analyse de solutions solides. Nous l'avons utilisée pour l'étude des alliages binaires fer-chrome formés par diffusion. Le tracé de la courbe donnant la variation du paramètre de la mail-

le cubique de la solution solide fer-chrome en fonction de la concentration en chrome permet d'évaluer la teneur en chrome d'un alliage de composition inconnue par une mesure précise de son paramètre cristallin.

a/ Matériaux étalons.— Monsieur G. POMEY, Chef du Service Essais Mécaniques et Traitements Thermiques à l'I.R.S.I.D., a bien voulu nous donner des échantillons d'alliage fer-chrome élaborés au cours de son étude de la phase sigma (³³). Ces étalons préparés à partir de fer et de chrome de haute pureté, puis forgés, laminés et recuits pour avoir une bonne homogénéité, ont la composition suivante :

Alliages	1	2	3	V ₂	V ₄	V ₅	V ₆
% Cr poids	19,08	28,30	30,70	42,12	43,55	44,76	46,12
Fe	80,30	71,10	68,55	57,56	56,20	55	53,55
C	0,07	0,07	0,06	0,02	0,03	0,01	0,02
Si	0,04	0,09	0,12	0,012	0,015	0,015	0,032
Mn	0,060	0,06	0,06	0,008	0,011	0,007	0,008
Ni	tr	tr	tr	0,010	0,007	0,009	0,010
Cu	0,10	0,10	0,08	0,06	0,05	0,06	0,05
S	0,016	0,008	0,017	0,004	0,004	0,006	0,006
P	0,023	0,036	0,027	0,012	0,012	0,008	0,010
Al	0,05	0,02	0,02	tr	tr	tr	tr
O	0,043	0,079	0,093	0,032	0,027	0,030	0,028
N	0,059	0,132	0,084	0,010	0,010	0,007	0,014
H	0,0009	0,0013	0,0008	0,0005	0,0007	0,0008	0,0011
Cr atomes %	20,22	29,77	32,80	43,86	45,30	46,52	47,95

Tableau II : Composition des étalons fer-chrome préparés par fusion.-

Les alliages V_2 , V_4 , V_5 et V_6 ont été élaborés par fusion et coulée sous vide, les échantillons 1-2-3 par fusion sous laitier.

Nous avons été conduits à préparer des alliages supplémentaires afin de couvrir toute l'étendue de la solution solide fer-chrome. Ces échantillons ont été obtenus par frittage à partir de fer ex-carbonyle et de chrome électrolytique (grosseur des grains inférieure à 40 microns). De petits barreaux de forme parallélépipédique (30x6x6 mm) sont obtenus par compression (10 tonnes/cm^2) des mélanges de poudres puis portés, sous atmosphère d'hydrogène sec purifié de son oxygène et de son azote, à 1400°C pendant 48 heures, et refroidis dans le four. Un réchauffage à 1000°C suivi d'une trempe à l'air évite la formation de la phase sigma.

Les zones périphériques, oxydées au cours de ce traitement, sont enlevées par abrasion. Des dosages chimiques permettent de contrôler la composition et l'homogénéité des alliages obtenus.

Le tableau III donne leur composition.

% Cr en atomes			10,68	15,90	43,86	45,30
51,78	61,69	71,45	81,11	90,7	95,20	100

Tableau III : Teneur en chrome des étalons préparés par frittage.-

b/ Conditions techniques d'analyse.- Nous avons utilisé un ensemble "Cristallobloc" C.G.R. comportant un tube démontable, un monochromateur à cristal courbe et un goniomètre BERTHOLD. Un système de repérage des angles couplé au mécanisme d'entraînement du détecteur permet la mesure de la position des raies à $\pm \frac{1}{100}$ de degré dans les cas les plus favorables.

La précision requise pour la mesure du déplacement des raies consécutif aux variations de paramètre impose l'étude de raies aux grands angles. La radiation du cobalt est dans ce cas la plus intéressante car elle nous permet d'obtenir aux grands angles des raies d'intensité notable ; en l'occurrence (310) du fer à l'angle θ de BRAGG de $80^\circ 67'$ et (310) du chrome à $78^\circ 69'$. Cette radiation présente en outre le grand intérêt, pour l'étude des couches de diffusion fer-chrome, d'être très absorbée par le chrome (³⁴) ce qui diminue l'épaisseur de matière qui participe à la mesure. En contre-partie le fond

continu de fluorescence est important mais il peut être atténué en intercalant une feuille d'aluminium sur le trajet des rayons X diffractés.

L'emploi d'un monochromateur à cristal courbe nous permet de n'utiliser que la radiation $K\alpha_1$. Le contrôle de la suppression de $K\alpha_2$ ainsi que l'étalonnage de l'appareil est effectué sur la raie (211) du carbure de tungstène ($\theta = 82;65$).

Dans les conditions de travail employées, le bilan des erreurs systématiques s'élève au maximum à :

$$\Delta\theta_{\text{Fer}} = 4.10^{-2} \text{ degré} = 7.10^{-4} \text{ rd}$$

$$\Delta\theta_{\text{Chrome}} = 6.10^{-2} \text{ degré} = 10,5.10^{-4} \text{ rd}$$

Comme $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta\theta}{\text{tg } \theta}$ et $\theta_{\text{Fer}} = 80;67$ $\theta_{\text{Chrome}} = 78;69$

on a :

a_{Fer}	$= \pm 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$
a_{Chrome}	$= \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$

c/ Tracé de la courbe d'étalonnage.— Le tableau IV rassemble les paramètres mesurés pour l'ensemble de la solution solide fer-chrome. Les valeurs soulignées correspondent aux mesures effectuées avec les étalons préparés par fusion. Il n'apparaît pas de différence entre les résultats obtenus avec les échantillons coulés ou frittés.

% Atomes Chrome	0	10,68	15,9	<u>20,22</u>	<u>29,77</u>	<u>43,86</u>	43,86	45,30
Paramètre $\text{\AA}$	2,8664	2,8709	2,8720	<u>2,8728</u>	<u>2,8741</u>	<u>2,8743</u>	2,8743	2,8746
Précision $10^{-4} \text{ \AA}$	$\pm 3,5$	$\pm 4,5$	± 6	$\pm 4,5$	$\pm 4,5$	$\pm 4,5$	$\pm 4,5$	$\pm 4,5$
% Atomes Chrome	<u>46,52</u>	<u>47,95</u>	51,78	61,69	71,45	90,70	95,20	100
Paramètre $\text{\AA}$	<u>2,8750</u>	<u>2,8750</u>	2,8757	2,8774	2,8796	2,8824	2,8829	2,8845
Précision $10^{-4} \text{ \AA}$	$\pm 4,5$	$\pm 4,5$	$\pm 4,5$	± 5	± 5	± 6	± 6	± 6

Tableau IV : Variation du paramètre cristallin de la solution solide fer-chrome en fonction de la concentration en chrome (erreurs exprimées en $10^{-4} \text{ \AA}$)

Les valeurs des paramètres du fer et du chrome mesurés sont en très bon accord avec les valeurs considérées comme les plus précises par la littérature.

Remarque : Un polissage électrolytique prolongé est indispensable avant toute mesure. Les zones superficielles écrouies par le polissage mécanique conduisent en effet à des paramètres cristallins erronés. Avec le chrome en poudre préparé par broyage, un recuit est nécessaire pour éliminer les contraintes.

La courbe donnant les paramètres de la solution solide fer-chrome en fonction de la composition est représentée figure 2. On note des écarts, par rapport à la droite théorique de VEGARD, qui deviennent de signes opposés de part et d'autre de la composition équiatomique. Nous avons porté sur le même graphique les valeurs mesurées par PRESTON ⁽³⁵⁾. Ces valeurs données en unités kX ont été converties en angströms. L'accord entre les deux séries de mesures est bon, nos valeurs étant en moyenne légèrement supérieures.

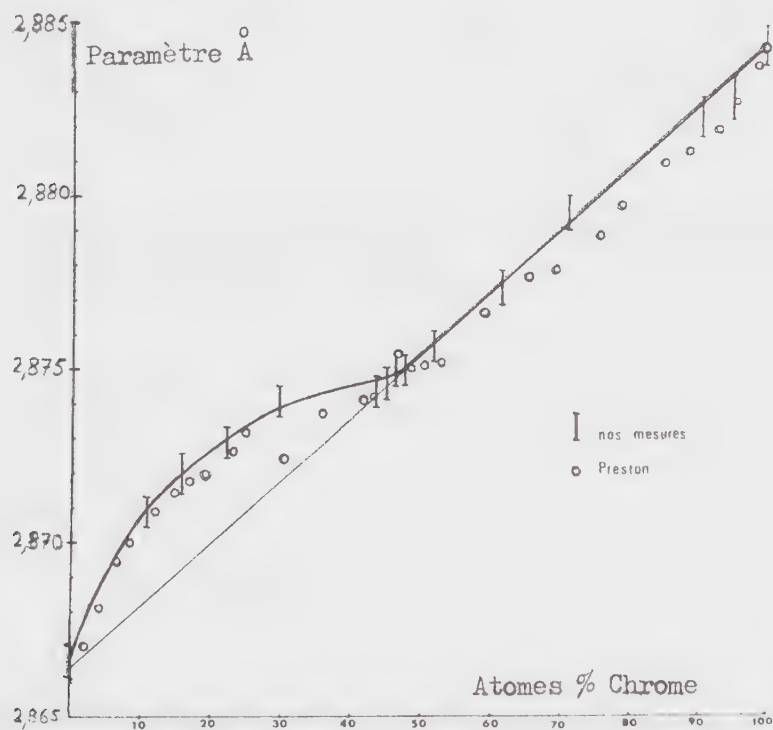


Fig. 2. Paramètre cristallin de la solution solide fer-chrome.-

d/ Mesures sur les échantillons cimentés par le chrome. - La valeur des paramètres cristallins mesurés à la surface du fer cimenté permet de déterminer la concentration en chrome à partir de la courbe d'étalonnage précédente. La précision dans la mesure des paramètres est dans ce cas moins bonne que pour les étalons fer-chrome. L'affaiblissement de la raie (310) - imputable comme nous le verrons par la suite à la présence d'orientations préférentielles * et à la dimensions des cristallites de surface - est la cause de cette imprécision. L'incertitude sur la valeur des concentrations mesurées en surface ne dépasse pas néanmoins 4 atomes % de chrome.

Des dissolutions électrolytiques successives de couches superficielles rendent possible la détermination, à différentes profondeurs, de la concentration en chrome. Il est cependant très délicat d'enlever par polissage électrolytique des pellicules de matière d'épaisseur bien homogène sur des surfaces planes ayant une dimension suffisante pour être étudiées au diffractomètre. C'est pourquoi pour le tracé des courbes concentration-profondeur nous préférons utiliser la microsonde de CASTAING.

2.3.2. Détermination de la composition des couches de diffusion à l'aide du microanalyseur à sonde électronique.

Le microanalyseur à sonde électronique conçu par CASTAING ⁽³⁶⁾ permet l'analyse élémentaire ponctuelle d'un échantillon. La mesure est quantitative avec une précision relative de l'ordre de 1 % aux concentrations élevées. L'appareil comporte :

- une optique électronique destinée à former un faisceau très

* Par construction, le goniomètre à compteur, montage BRAGG-BRENTANO, maintient la face plane de l'échantillon normale à la bissectrice de l'angle formé par le pinceau incident et le pinceau diffracté reçu par le compteur. Par suite, pour un angle de BRAGG θ (hkl) donné, seuls participent à la formation du "pic" enregistré, les cristallites dont ce plan (hkl) est parallèle à la face plane de l'échantillon. Les autres cristallites verront leur plan (hkl) diffracter à un moment où le compteur ne sera plus en position convenable pour enregistrer leur diffraction. Ainsi, en étudiant les intensités relatives des différentes raies d'un échantillon cimenté et en les comparant à celles que donne un échantillon en poudre dont l'orientation des grains est répartie au hasard, on peut avoir des renseignements statistiques sur l'orientation des cristaux fer-chrome par rapport à la surface de l'échantillon.

fin d'électrons ou sonde dont le diamètre est de l'ordre du micron. Lorsqu'un échantillon composé de différents éléments est amené sous l'impact de la sonde, il émet un rayonnement X contenant toutes les radiations caractéristiques des éléments constitutants dont le seuil d'excitation est inférieur à la tension accélératrice du faisceau électronique incident.

- un dispositif d'analyse constitué par deux spectromètres placés sous vide. Le faisceau de rayons X est réfléchi sélectivement en condition de BRAGG par un cristal courbe et l'intensité des raies mesurée avec un compteur de photons X.

- un microscope optique servant à faire le repérage et la visée de la zone à analyser par l'intermédiaire d'un objectif axé sur le faisceau électronique.

La méthode est absolue car, comme l'a montré CASTAING, la concentration massique d'un élément A est sensiblement égale au rapport des intensités d'une raie de cet élément émise par l'échantillon et par le témoin constitué par A pur. Il faut cependant tenir compte, pour une évaluation précise de la concentration, de l'absorption de cette raie par les autres éléments constitutifs de l'échantillon. L'utilisation des formules et courbes données par CASTAING ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾ et PHILIBERT ⁽³⁸⁾ permettent de résoudre ce problème. Il en est de même pour la correction de fluorescence.

Dans le cas de l'alliage fer-chrome par exemple, le fer est dosé par défaut car sa radiation caractéristique $K\alpha$ est absorbée par le chrome. Pour le chrome c'est l'inverse car la radiation $K\alpha$ du fer excite la fluorescence du chrome, ce qui tend à augmenter l'intensité de $CrK\alpha$. Dans les résultats que nous donnerons par la suite les corrections d'absorption et de fluorescence ont été effectuées. Il faut également tenir compte du "temps mort" du compteur. Le nombre réel N' d'impulsions par seconde que devrait enregistrer le compteur se déduit du nombre effectif N par la relation :

$$N' = \frac{N}{1 - \tau N} \quad \tau : \text{"temps mort" du compteur.}$$

La soustraction du fond continu est également nécessaire.

Le volume de matière analysée est, dans de bonnes conditions, de l'ordre du micron cube. Le microanalyseur à sonde électronique est donc l'ou-

til de choix pour le tracé précis des courbes concentration-profondeur dans les couples de diffusion intermétallique.

Préparation des échantillons - Mesures L'analyse des couches de diffusion s'opère point par point sur une section polie des éprouvettes le long d'une direction perpendiculaire au front de diffusion. Afin d'avoir une coupe de la zone de diffusion parfaitement plane, un dépôt épais de cuivre électrolytique est effectué au préalable sur la surface des éprouvettes. Un deuxième enrobage dans un alliage à bas point de fusion (alliage de WOOD) permet d'obtenir des échantillons cylindriques de dimensions $\varnothing = 8 \text{ mm}$, $l = 8 \text{ mm}$. Ce dernier enrobage est nécessairement métallique pour permettre l'évacuation des charges électriques pendant la mesure.

Lorsque les couches à analyser sont d'épaisseur très faible, une coupe oblique des échantillons ainsi préparés est réalisée sous un angle inférieur à 3 degrés de façon à élargir artificiellement la région analysée (fig. 3).

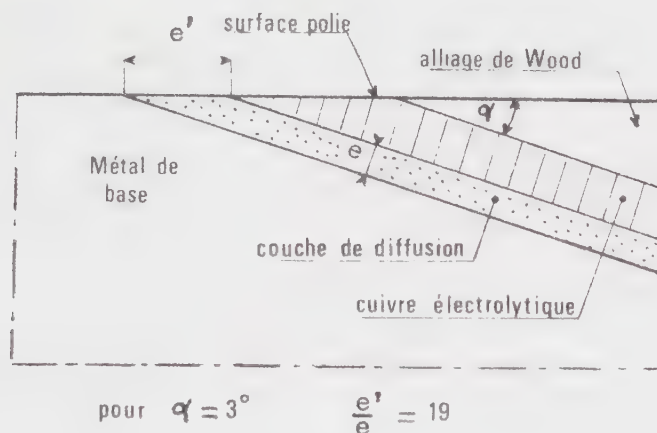


Fig. 3. Principe de la coupe oblique.-

2.4. Identification et structure des composés formés par diffusion

Pour identifier et déterminer la structure des phases formées par diffusion, nous avons utilisé les techniques de diffraction X suivantes :

- 1 - le montage DEBYE-SCHERRER en chambre photographique pour l'é-

tude d'échantillons massifs en réflexion, pour l'étude de la répartition des phases en profondeur sur des échantillons en forme d'aiguilles métalliques que nous pourrions amincir progressivement entre chaque diagramme et enfin pour l'analyse des poudres.

2 - le montage SEEMAN-BOHLIN (chambre de GUINIER) pour la mise en évidence de raies de faible intensité (raies de surstructure) soit en réflexion sur échantillons massifs, soit en transmission sur des poudres.

3 - la méthode de LAUE pour déterminer l'orientation de monocristaux avant et après cémentation.

Les techniques concernant des problèmes particuliers seront décrites en détails lorsque nous en exploiterons les résultats dans les chapitres suivants.

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

et

INTERPRETATIONS

CHAPITRE III : PHASES INTERMETALLIQUES FORMEES PAR CEMENTATION
EN PHASE GAZEUSE PAR LE CHROME

3.1. Cémentation du fer

3.1.1. Aspect chimique du processus d'apport du chrome.

Avant de présenter les résultats expérimentaux concernant l'aspect physique du processus de cémentation - à savoir diffusion du chrome dans le métal de base - il paraît nécessaire de définir les facteurs qui contrôlent le mécanisme chimique d'apport du chrome. Notre but n'est pas de faire ici une étude thermodynamique des réactions de cémentation mais de préciser simplement les conditions initiales qui régissent le phénomène de diffusion : concentration à la surface des échantillons traités, vitesse d'apport du chrome par les réactions chimiques etc...

Les résultats mentionnés ici ont été obtenus avec du fer Armco comme matériau de base. Les impuretés présentes dans cette nuance de fer ne modifient pas, comme nous avons pu le vérifier par des essais comparatifs avec du fer de zone fondue, la nature et la vitesse des réactions chimiques. Tous les échantillons traités proviennent d'une même coulée de fer Armco dont la composition est la suivante :

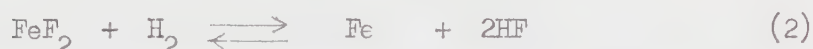
Eléments dosés	C	Si	Mn	Ni	Cu	S	P	O ₂	N
% poids	0,032	0,003	0,03	0,09	0,1	0,023	0,009	0,075	0,0045

Tableau V : Composition du fer Armco utilisé.-

- Réactions chimiques dans l'enceinte de cémentation.-

Le gain en poids des échantillons pendant le traitement correspond, aux erreurs d'analyse près, à la quantité de chrome dosé par voie chimique dans

les échantillons cémentés. Ce résultat, qui diffère de celui que l'on obtient lorsque d'autre halogénures que les fluorures sont employés, montre ainsi que l'apport de chrome s'effectue sans départ de fer des échantillons sous forme d'halogénure de fer volatil. Cela confirme le point de vue de GALMICHE qui, nous l'avons vu, propose le mécanisme suivant :



Pour expliquer la non volatilisation du fer, GALMICHE suppose que la réaction de réduction du fluorure de fer s'effectue à la surface même des échantillons, le fluorure FeF_2 étant très peu volatil.

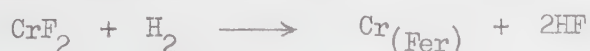
En fait le fluorure FeF_2 qui est solide à 1050°C (température courante du traitement) a, à cette température, une tension de vapeur près de cent fois plus forte que celle du CrF_2 (cf. tableau VI).

	Température de fusion	Température d'ébullition	Tension de vapeur à 1050°C
CrF_2	871°C	1927°C	$P = 3 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$
FeF_2	1102°C	?	$P = 2,25 \text{ mm Hg}$

Tableau VI : Données sur les fluorures CrF_2 et FeF_2
d'après BREWER ⁽³⁹⁾. -

La tension de vapeur du fluorure CrF_2 est donc très faible et il est remarquable qu'un dépôt notable de chrome puisse avoir lieu à partir d'une phase gazeuse si pauvre en fluorure de chrome vapeur.

Les données de la littérature sur les fluorures de chrome et de fer sont fragmentaires et trop imprécises pour permettre une approche thermodynamique des réactions possibles dans l'enceinte de cémentation. Le fait qu'il y ait apport de chrome sans départ de fer des échantillons permet seulement de dire que tout se passe comme si seule intervient la réaction de réduction du fluorure de chrome à la surface du fer :



- Cinétique d'apport du chrome. -

La quantité de chrome déposé varie suivant une loi parabolique en fonction du temps (fig. 4).

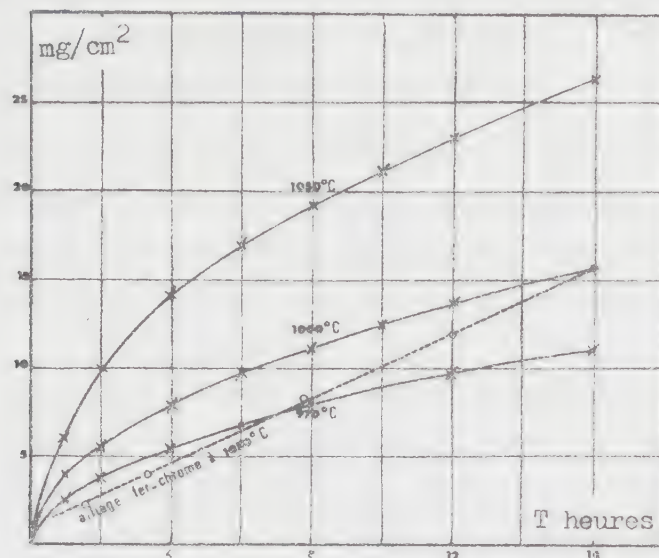


Fig. 4. Quantité de chrome apporté à la surface du fer Armco.-

Ce résultat est caractéristique d'une réaction chimique contrôlée par un phénomène de diffusion. L'apport du chrome en surface ne se poursuit que dans la mesure où les atomes de chrome diffusent dans le fer. Or, nous verrons par la suite que la quantité de matière qui peut diffuser obéit à une loi du type $M = k\sqrt{t}$.

Dans le cas d'une cémentation ménagée effectuée à partir d'un alliage fer-chrome (Cr = 69 %) à la place de chrome pur, la quantité de chrome apportée varie linéairement en fonction du temps (fig. 4). La pente de la droite $M = kt$ correspond à la vitesse de la réaction chimique. La quantité de chrome apportée est, dans ce cas, inférieure à la quantité qui peut diffuser dans le fer. C'est ici la vitesse de la réaction d'apport qui contrôle le phénomène.

- Concentration en surface. -

La concentration en surface reste constante au cours du temps. La valeur moyenne mesurée s'équilibre aux alentours de 70 % en poids : Les résultats fournis par la microsonde de CASTAING et par le diffractomètre à compteur varient

selon les essais entre 68 à 72 % en poids. Ce résultat, très important pour les études de la diffusion, doit être la conséquence d'un équilibre dynamique à la surface des pièces. La réaction chimique d'apport devrait théoriquement permettre d'atteindre une concentration de 100 % en surface.

Remarque : la bonne reproductibilité de l'ensemble de ces résultats implique des conditions expérimentales bien définies en ce qui concerne notamment les quantités de ciment, la dimension des échantillons, le débit gazeux dans la cloche de cémentation et surtout l'étanchéité de l'enceinte de cémentation. Pour pallier un déficit en fluorures CrF_2 et HF de l'atmosphère de cémentation - appauvrissement inévitable au cours du temps à cause des échanges gazeux entre l'atmosphère intérieure et l'atmosphère extérieure à l'enceinte - les traitements de longue durée ont été conduits par fractions de 4 heures, l'enceinte étant rechargée en ciment à la fin de chaque période. Dans ces conditions les résultats obtenus ont toujours été satisfaisants.

En résumé, la cémentation du fer par le chrome selon la technique utilisée s'effectue :

- sans départ de fer des échantillons.
- avec un apport de chrome obéissant à la loi $M = k\sqrt{t}$.
- avec une concentration constante en surface.

Ces résultats expérimentaux sont essentiels pour l'étude du phénomène de diffusion.

3.1.2. Aspect structural du processus de cémentation du fer pur.

a/ Formation, évolution et composition des zones de diffusion.-

Aux températures de traitement (1000°C - 1050°C) le fer est à l'état γ et la structure de l'alliage superficiel fer-chrome reste austénitique tant que la concentration en chrome est inférieure à la valeur limite $C_\gamma = 12\%$ en poids. Au-delà de cette teneur une couche de structure ferritique apparaît à la surface du fer cémenté. La limite inférieure de stabilité de cette secon-

de phase correspond à la valeur $C_\alpha = 13\%$ en poids de chrome (fig. 5).

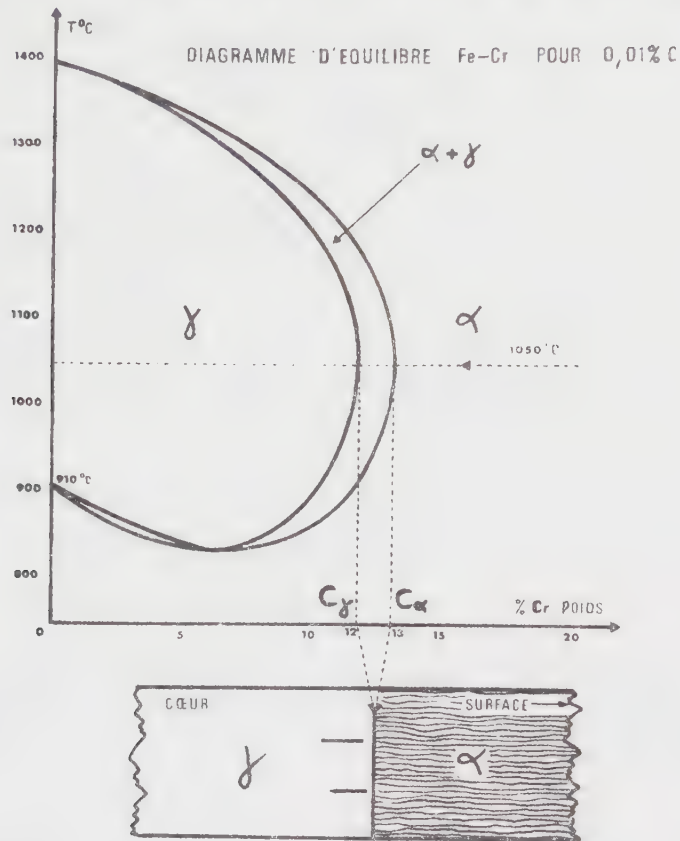


Fig. 5. Mécanisme de la cémentation du fer par le chrome.-

Au refroidissement le coeur des pièces cémentées reprend la structure α de telle sorte qu'à la température ambiante aucune différence de structure n'existe entre la couche superficielle riche en chrome et le métal sous-jacent. Les propriétés physiques de l'alliage de surface diffèrent peu de celles du fer. La micrographie n° 1 de la planche II montre par exemple qu'il n'y a pas de variation sensible de la dureté entre la zone de diffusion et le fer de base. Du point de vue chimique par contre, les régions superficielles se comportent comme un alliage inoxydable. Une solution d'acide nitrique, par exemple, révèle le coeur de l'échantillon et laisse inattaquées les zones périphériques. C'est à ce titre que l'on peut parler de "couches de diffusion" la partie non oxydée des échantillons ayant une li-

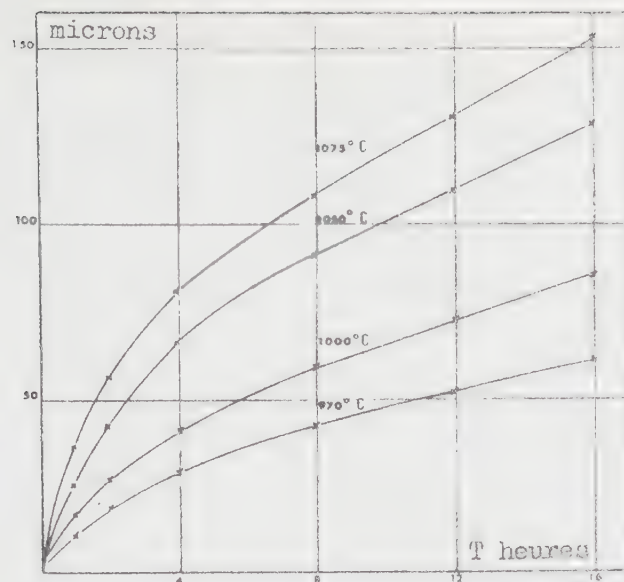


Fig.6. Epaisseur de la couche inoxydable fer-chrome à la surface du fer.

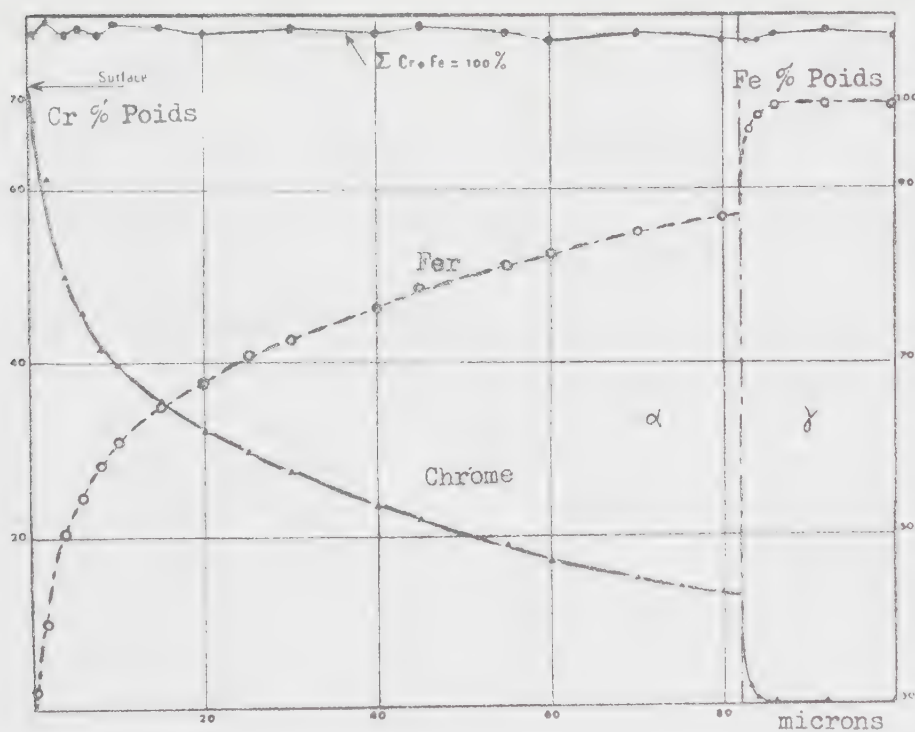


Fig.7. Variation de la composition chimique dans la couche formée par diffusion sur du fer de zone fondue traité 6 heures à 1050°C.

mite bien nette et une épaisseur régulière tout le long de la surface. La concentration en chrome mesurée au niveau de la frontière interne de la couche est de 12 à 13 % en poids. Cette valeur correspond à la limite inférieure d'inoxydabilité de l'alliage fer-chrome ⁽⁴¹⁾. L'attaque nitrique permet donc de suivre le déplacement du plan à concentration constante $C = 13\%$ en fonction des conditions de traitement.

Pour une température de traitement donnée, l'épaisseur de la couche inoxydatable varie en fonction du temps suivant une loi parabolique (fig. 6). Ce résultat est caractéristique des phénomènes de diffusion ⁽⁴⁸⁾.

Le gradient de concentration en chrome est très élevé au voisinage immédiat de la surface comme en témoigne le profil des courbes concentration-profondeur tracées avec la sonde de CASTAING. La figure 7 donne la courbe de diffusion du chrome obtenue à partir d'un échantillon de fer Mapren traité 6 heures à 1050°C. Ce fer purifié par fusion de zone (trois passes sous bombardement électronique) a la composition suivante :

Eléments dosés	C	O ₂	N	H	Cu	Mg	Co	Si
Parties par million	10	8,0	0,1	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0

Tableau VII : Composition du fer de zone fondue.-

Dans les régions les plus profondes de la couche ferritique inoxydatable et jusqu'à la limite à 13 % correspondant, à la température du traitement, au changement de phase α / γ la décroissance de la teneur en chrome est moins rapide qu'au voisinage de la surface. La chute brutale de la concentration constatée ensuite au-delà de l'interface couche inoxydatable-métal de base s'explique par la valeur très faible du coefficient de diffusion du chrome dans le réseau compact du fer γ ⁽⁴²⁾.

Une remontée anormale de la concentration en chrome est parfois constatée à coeur lorsque la sonde passe sur une ancienne limite de grains . Cela est dû à la diffusion plus rapide du chrome le long des joints de grains. La valeur maximale de 5 % qui a été mesurée à ce niveau est certainement très inférieure à la valeur réelle étant donné la faible épaisseur de ces zones de

diffusion préférentielle. Leur aspect "inoxydable" après attaque nitrique indique que localement la concentration doit être supérieure à 13 %. Ce phénomène de diffusion intergranulaire a été étudié dans le fer (auto-diffusion) par LACOMBE ⁽⁴³⁾ et dans les alliages fer-chrome par BOKSTELIJ ⁽⁴⁴⁾. D'après ce dernier auteur la vitesse de diffusion aux joints de grains est supérieure à la vitesse de diffusion en volume et cela jusque vers 1200°C.

Dans notre cas cependant la progression de la couche à 13 % dépend essentiellement de la diffusion en volume : nous n'avons pas constaté de variations dans la vitesse de croissance de la couche lors de l'étude d'échantillons à grosseurs de grains différentes.

Les analyses ponctuelles à la sonde de CASTAING permettent de ne considérer que la diffusion en volume. Ce fait explique les différences qui existent entre nos résultats et ceux proposés par la littérature. Les analyses spectrographiques donnent des valeurs intégrées sur une grande surface ce qui tend à relever le profil des courbes concentration-profondeur au niveau des régions correspondant à la phase χ , car le chrome concentré aux joints de grains intervient dans le résultat des mesures.

Les fortes variations de concentration au voisinage de la surface et au niveau de l'interface ferrite-austénite sont d'autre part bien plus importantes sur nos courbes.

b/ Orientations cristallines.--

Les réactifs d'attaque des aciers inoxydables révèlent la structure de la couche riche en chrome. Les joints de grains sont tous orientés perpendiculairement à la surface et la totalité de l'épaisseur de la couche est constituée par une seule nappe de grains. Ces cristaux basaltiques formant la couche ferritique croissent à partir de la surface au détriment de la structure χ composant le coeur des échantillons.

Nous avons cherché à savoir s'il existait des relations d'orientation entre les cristaux de fer originaux et les cristaux d'alliage fer-chrome formés pendant le traitement ⁽⁴⁵⁾. La méthode de LAÜE en retour permet de déterminer les orientations cristallines avant et après traitement, à condition que la dimension des grains soit suffisante. Cela nous a conduit à travailler sur des monocristaux.

- Préparation de monocristaux de fer.-

Pour obtenir des monocristaux de fer nous utilisons la méthode de l'écrouissage critique telle qu'elle est décrite par TALBOT ⁽⁴⁶⁾. Des éprouvettes de fer Armco (dimensions 60x8x0,25 mm) sont, après recuit dans l'hydrogène à 950°C pendant 24 heures, écrouies par allongement de 3 %. Un nouveau recuit à 880°C pendant 48 heures - montée en température de 4 heures - permet la recristallisation à gros grains du fer (fig. 1a, planche I). Les monocristaux préparés occupent toute l'épaisseur des éprouvettes et peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur. Le choix du fer Armco se justifie par sa teneur en carbone ($C = 0,03 \%$) qui est la valeur optimale pour éviter la polygonisation des grains avant la recristallisation. Les atomes de carbone, de petite taille, bloquent en effet les dislocations introduites par l'opération d'écrouissage les empêchant ainsi de s'aligner pour former des sous-joints. Il faut remarquer qu'une grande partie du carbone est ensuite éliminée pendant le recuit de recristallisation sous hydrogène ⁽⁴⁶⁾.

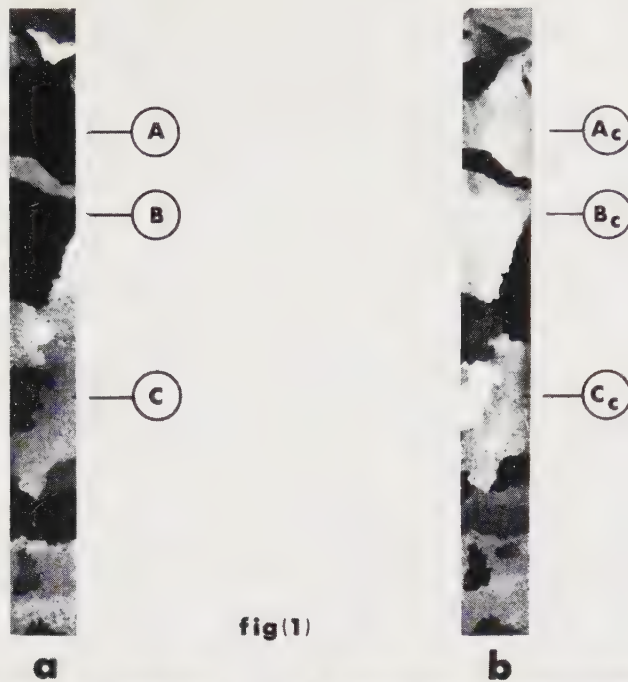
Le traitement de cémentation par le chrome ne modifie pas, comme en témoigne la figure 1b (planche I), la forme et les dimensions des grains de surface. Les diagrammes de LAÛE montrent en outre que les monocristaux d'alliage fer-chrome ont la même orientation que les cristaux de fer primitifs (fig. 2, planche I). L'aspect morcelé des taches de diffraction indique cependant que ces monocristaux contiennent des sous-grains légèrement désorientés entre-eux. Ce phénomène de polygonisation n'est pas décelé sur les monocristaux de fer avant traitement.

L'apparition d'une structure polygonisée s'explique si on considère les traitements thermiques subis par les échantillons et le phénomène de décarburation pendant le recuit de recristallisation. Il faut envisager en outre l'existence de contraintes : d'une part au moment du changement de phase $\gamma \rightarrow \alpha$, d'autre part au cours du refroidissement : la couche ferritique ayant un coefficient de dilatation différent de celui du coeur austénitique.

Les clichés réalisés à différentes profondeurs après dissolution électrolytique montrent que les orientations cristallines se conservent dans la couche de diffusion. Le coeur des éprouvettes, qui contient moins de 13 % de chrome, est constitué de petits cristaux.

Un traitement de diffusion suffisamment prolongé (durée du traitement supérieure à 16 heures à 1050°C) permet d'obtenir des monocristaux

PLANCHE 1



fig(1)

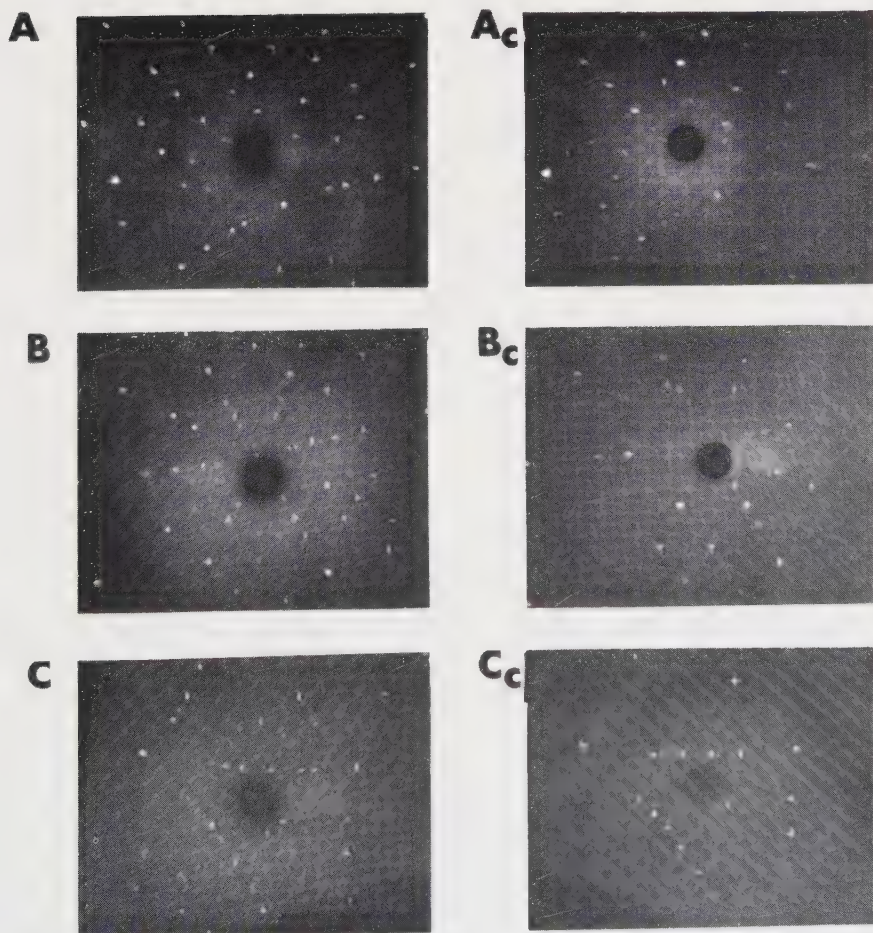


fig (2)

"Explication de la planche au verso"

Explication de la planche I

Fig 1 - Eprouvettes (60 x 8 x 0,25mm) avant et après cémentation

a/ Fer Armco recuit 24 heures à 950°C dans l'hydrogène, allongé de 3 % et recuit 48 heures à 880°C dans l'hydrogène (Attaque Nital).

b/ Même éprouvette cémentée par le chrome à 1050°C (Attaque $\text{Fe Cl}_3 + \text{HCl}$).

Fig 2 - Diagrammes de LAÜE de trois grains

A - B - C avant cémentation.

$A_c - B_c - C_c$ après cémentation.

(Réduits six fois à la reproduction).

d'alliage fer-chrome occupant toute l'épaisseur de l'éprouvette.

Ces résultats s'interprètent ainsi : au cours de la phase de montée en température, alors que le fer est encore à l'état α , la surface des monocristaux s'enrichit en chrome. La structure ferritique des régions contenant plus de 13 % de chrome n'est pas modifiée au cours du chauffage. L'orientation et le contour des grains initiaux sont par suite conservés. Nous avons calculé - en tenant compte du coefficient de diffusion du chrome dans le fer aux températures inférieures à A_{c3} et de la durée de montée en température (moins de 4 minutes pour passer de 700°C à 900°C) - que la zone qui reste ferritique en surface pendant le chauffage a une épaisseur inférieure à 2 microns. La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ n'affecte que les régions sous-jacentes contenant moins de 13 % de chrome. Pendant le maintien isotherme, la diffusion du chrome entraîne un déplacement de la frontière α / γ vers le coeur des éprouvettes. les monocristaux d'alliage fer-chrome qui sont ainsi régénérés à partir de la surface croissent au détriment de l'agrégat polycristallin austénitique qui compose le coeur des éprouvettes en conservant la forme et l'orientation des monocristaux de fer originaux.

- Eprouvettes polycristallines.-

Pour les échantillons à petits grains le mécanisme est le même. Cela est confirmé par la mise en évidence, à l'aide du diffractomètre à compteur, de l'orientation préférentielle des plans (211) parallèlement à la surface sur des éprouvettes de fer Armco (provenant de tôles laminées) cémentées par le chrome et n'ayant pas subi de polissage mécanique de la surface avant traitement.

Comme nous l'avons vu, le compteur n'enregistre que la diffraction des plans (hkl) parallèles à la surface de l'échantillon. Sur les plaquettes de fer Armco avant traitement, les intensités anormalement élevées des raies de diffraction correspondant aux familles du plan type (100) et surtout (211), traduisent l'existence d'une double texture de laminage. Le fait que l'orientation préférentielle existe toujours après le traitement de cémentation prouve que le mécanisme que nous avons mis en évidence pour les monocristaux est aussi valable pour les éprouvettes polycristallines. La disparition progressive de l'orientation (100) montre cependant que toutes les orientations initiales ne sont pas conservées. Ce phénomène est dû au grossissement des grains

dans la couche ferritique polycristalline pendant le traitement thermique de cémentation. Sur les éprouvettes à gros grains cela n'est pas constaté car, à la fin du recuit de recristallisation, les différents monocristaux ont atteint un état d'équilibre.

3.1.3. Etude du phénomène de diffusion.

Compte tenu des résultats expérimentaux précédemment acquis : concentrations en surface et à l'interface α/γ constantes, pas de départ de fer pendant le traitement, déplacement de la limite à 13 % suivant la loi $x = k\sqrt{t}$, cherchons dans quelle mesure une description mathématique de la diffusion du chrome dans le fer est possible.

- Rappel des lois de la diffusion chimique.-

La diffusion d'un métal A dans un métal B est décrite par l'équation de FICK :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

c : concentration de l'élément qui diffuse ; x : distance au plan de référence.
 $\tilde{D}$, coefficient de diffusion chimique ou d'interdiffusion, est de la forme :

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A \quad (2)$$

$\tilde{D}$ s'exprime en $\text{cm}^2/\text{seconde}$.

D_A et D_B sont les coefficients de diffusion partiels ou intrinsèques des deux constituants A et B ; N_A et N_B sont les fractions atomiques de A et de B.

L'équation de DARKEN relie les coefficients de diffusion partiels aux coefficients d'autodiffusion D^* :

$$\frac{D_A}{D_A^*} = \left(1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log c} \right)$$

γ étant le coefficient d'activité et c la concentration du constituant. Nous pouvons considérer avec PAXTON ⁽⁴⁷⁾ que la solution solide fer-chrome est idéale. Donc $\gamma = 1$, d'où $D_{Cr} = D_{Cr}^*$ et $D_{Fe} = D_{Fe}^*$. On obtient dans ce cas pour le coefficient de diffusion chimique :

$$\tilde{D} = N_{Cr} D_{Fe}^* + N_{Fe} D_{Cr}^* \quad (3)$$

Cette équation exprime la relation entre les coefficients d'auto-diffusion du chrome et du fer et les coefficients de diffusion chimique que l'on doit considérer dans une expérience de diffusion du chrome dans le fer.

La relation entre les coefficients d'autodiffusion et la température absolue T est de la forme :

$$D^* = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (4)$$

Q : énergie d'activation de la diffusion s'exprime en calories par atome-gramme et D_0 , facteur de fréquence, est donné en $\text{cm}^2/\text{seconde}$.

- Problème de la cémentation du fer par le chrome.-

On est ramené ici au problème de la diffusion dans une phase homogène, une deuxième phase se développant à partir de la surface. Pour traiter ce problème, WAGNER (^{48bis}) suppose les coefficients de diffusion indépendants de la concentration. Appliquons son analyse à notre cas.

Soient les deux phases α et γ dans lesquelles les coefficients de diffusion du chrome sont $\tilde{D}_\alpha$ et $\tilde{D}_\gamma$. La diffusion intervient à partir de la surface $x = 0$ où la concentration c_s reste constante. En accord avec l'expérience le plan de séparation des deux phases α et γ se déplace au cours du temps suivant une loi parabolique de la forme $\xi = 2\beta\sqrt{\tilde{D}t}$.

Pour simplifier le calcul négligeons le domaine étroit à deux phases $\alpha + \gamma$ (fig. 5) et prenons $c' = c'' = 0,13$.

Le phénomène de diffusion est décrit dans chaque phase par les équations différentielles :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D}_\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{pour } 0 < x < \xi$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D}_\gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{pour } x > \xi$$

Les conditions limites sont :

$$\begin{aligned} c &= c_s = 0,7 && \text{pour } x = 0 \text{ et } t > 0. \\ c &= 0 && \text{pour } x > 0 \text{ et } t = 0. \\ c &= c' = 0,13 && \text{pour } x = \xi \end{aligned}$$

Une intégrale particulière pour la phase α satisfaisant aux conditions aux

limites est :

$$(5) \quad c = c_s - K_\alpha \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_\alpha t}} \right) \quad \text{pour } 0 < x < \xi$$

erf(X) fonction d'erreur de GAUSS
est donnée dans des tables.

Pour la phase γ :

$$(6) \quad c = K_\gamma \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_\gamma t}} \right) \right] \quad \text{pour } x > \xi$$

Si on pose : $\frac{\tilde{D}_\alpha}{\tilde{D}_\gamma} = \varphi$ On tire : $\xi = 2\beta\sqrt{\tilde{D}_\alpha t} = 2\beta\sqrt{\varphi}\sqrt{\tilde{D}_\gamma t}$.

d'où : $K_\alpha = \frac{c_s - c'}{\operatorname{erf} \beta}$ et $K_\gamma = \frac{c'}{1 - \operatorname{erf} \beta\sqrt{\varphi}}$

En exprimant la conservation du flux de diffusion à l'interface α/γ :

$$\tilde{D}_\alpha \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\xi-0} = \tilde{D}_\gamma \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\xi+0}$$

On trouve que β est solution de l'équation :

$$(7) \quad \frac{c_s - c'}{\operatorname{erf} \beta} = \frac{c' \exp[\beta^2(1-\varphi)]}{\sqrt{\varphi} [1 - \operatorname{erf}(\beta\sqrt{\varphi})]}$$

Sachant que $1 - \operatorname{erf}(\beta\sqrt{\varphi})$ peut se mettre sous la forme :

$$1 - \operatorname{erf}(\beta\sqrt{\varphi}) = \frac{\exp(-\beta^2\varphi)}{\beta\sqrt{\varphi}x\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{1}{2\beta^2\varphi} + \frac{1 \times 3}{2^2(\beta^2\varphi)^2} \dots \dots \right] \text{ et que}$$

$\varphi = \frac{\tilde{D}_\alpha}{\tilde{D}_\gamma}$ peut être égal à 100. (42), on aboutit à l'équation :

$$(8) \quad \frac{c_s - c'}{c' \sqrt{\pi}} = \beta \times \operatorname{erf} \beta \times \exp \beta^2$$

Une résolution graphique conduit à la valeur $\beta = 1,02$ pour les valeurs de c_s et c' déterminées expérimentalement. La valeur du coefficient de diffusion qui en découle est : $\tilde{D}_\alpha = 7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

L'équation (5) donnant la concentration dans la phase α en fonction de l'abscisse x devient :

$$c = c_s - 0,67 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_\alpha t}} \right)$$

Sur la figure 8 nous avons rassemblé la courbe $c = f(x)$ calculée à partir de cette équation et la courbe $c = f(x)$ expérimentale correspondant à un traitement de 6 heures.

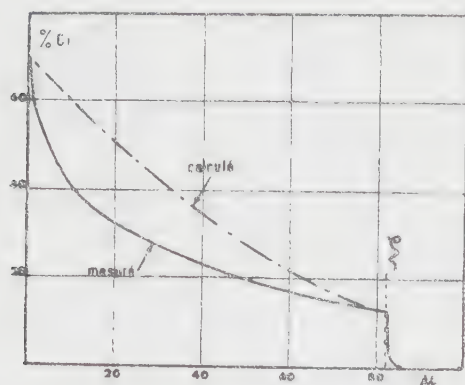


Fig.8. Courbe concentration-profondeur expérimentale et courbe calculée avec D_α et D_γ constants.

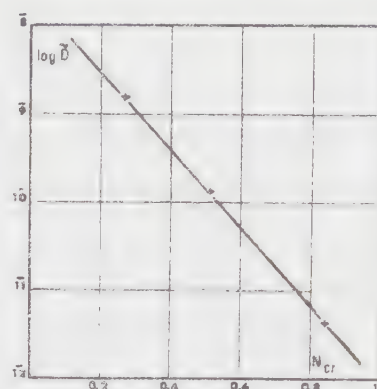


Fig.9. Variation de D_α en fonction de la concentration.-

Le désaccord important qui existe entre la courbe expérimentale et la courbe théorique est la conséquence des approximations et des hypothèses simplificatrices qui ont été faites pour effectuer le calcul, en ce qui concerne notamment :

1 - le choix de l'origine ($x = 0$) à la surface de l'échantillon ce qui revient à imposer que la courbe $c = f(x)$ ait son point d'inflexion à l'endroit $x = 0$, $c = c_s$, cette courbe étant par ailleurs liée au point $x = \xi$, $c = c'$.

2 - l'hypothèse de la constance du coefficient de diffusion $\tilde{D}_\alpha$ en fonction de la concentration.

Les coefficients d'autodiffusion du fer ⁽⁴⁹⁾ et du chrome ⁽⁵⁰⁾ permettent de voir qu'en réalité le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}_\alpha$ varie suivant une loi exponentielle en fonction de la concentration en chrome (cf. tableau VIII et fig. 9).

La variation de $\tilde{D}_\alpha$ en fonction de la concentration atomique N_{Cr} est donnée par la relation :

$$\tilde{D}_\alpha = 2,5 \times 10^{-8} \exp \left[-10,4 N_{Cr} \right]$$

Cette variation de $\tilde{D}_\alpha$ explique le profil des courbes concentration-profondeur expérimentales (fig. 7).

Atomes % Cr	Elément diffusant	D_0 $\text{cm}^2/\text{sec.}$	Q Kcal/atome gr.	D^* $\text{cm}^2/\text{sec.}$	D $\text{cm}^2/\text{sec.}$
26	Cr	$1,56 \times 10^{-1}$	48,4	$1,79 \times 10^{-9}$	$1,58 \times 10^{-9}$
27	Fe	$1,95 \times 10^{-1}$	50,4	$1,05 \times 10^{-9}$	
51	Cr	$4,0 \times 10^1$	70,0	$1,32 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-10}$
51	Fe	$2,5 \times 10^2$	74,6	$1,47 \times 10^{-10}$	
84	Cr	$3,76 \times 10^{-1}$	64,2	$1,11 \times 10^{-11}$	$6,42 \times 10^{-12}$
84	Fe	$1,46 \times 10^2$	81,9	$5,55 \times 10^{-12}$	

Tableau VIII : Calcul de $\tilde{D}_\alpha$ à partir de D_{Cr}^* et D_{Fe}^* .-

Le gradient de concentration très important au voisinage de la surface est dû à la valeur très faible du coefficient $\tilde{D}_\alpha$ pour les fortes teneurs en chrome. Par contre, le profil aplati des courbes pour les régions profondes des couches de diffusion s'explique par une valeur du coefficient d'interdiffusion plus de cent fois supérieure.

L'étude du phénomène de diffusion dans les expériences de cémentation du fer par le chrome se ramène donc au problème de la diffusion dans un système à deux phases, l'une se développant à partir de la surface, le coefficient de diffusion dans cette phase variant suivant une loi exponentielle. L'intégration de la loi de FICK conduit dans ce cas à des calculs très longs qui nécessitent l'utilisation d'un calculateur électronique. De tels calculs, qui permettent de déterminer $\tilde{D}$ à partir des courbes expérimentales, ne trouvent leur justification que dans des mesures bien adaptées à l'étude de la diffusion. Les expériences de cémentations intermétalliques à partir d'une phase gazeuse ne peuvent être considérées comme telles.

Remarque : WAGNER ⁽⁵¹⁾ a intégré l'équation de FICK, à l'aide d'un analyseur différentiel, lorsque $\tilde{D}$ varie suivant une loi exponentielle en fonction de la concentration. Son étude se rapporte malheureusement à un problème de dif-

fusion en phase unique et les variations de $\tilde{D}$ envisagées sont très inférieures à celles du couple fer-chrome. Une extrapolation de ses résultats a été tentée. La figure 10 montre le bon accord entre une courbe ainsi calculée (51) et la courbe expérimentale que nous avons tracée pour un échantillon traité 6 heures à 1070°C.

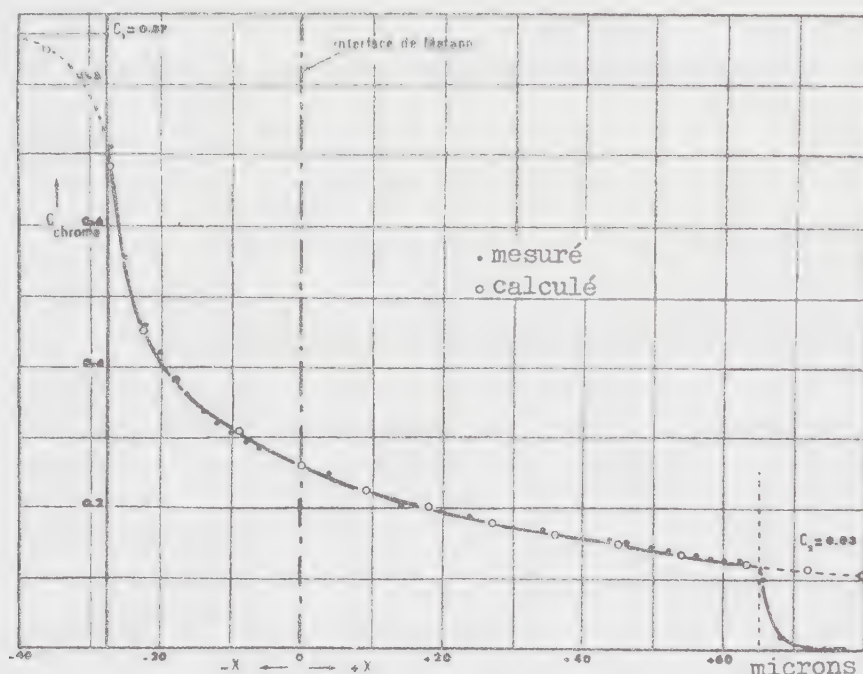


Fig. 10. Courbe concentration-profondeur expérimentale et courbe calculée en supposant la diffusion en phase unique et avec $D = D_0 \exp(c)$, (fer traité 6 h à 1070°C).-

Ce résultat est obtenu en assimilant le couple fer-atmosphère de cémentation à un couple de diffusion dont le partenaire du fer est l'alliage fer-chrome contenant 87 % de Cr. L'origine est choisie à l'interface de MATANO $x = 0$ et la diffusion est supposée avoir lieu en phase unique. Le coefficient de diffusion qui est de la forme $\tilde{D} = D_0 \exp[\beta(c - c_0)]$ (avec respectivement D_0 et c_0 coefficient de diffusion et concentration à l'interface de MATANO) est trouvé égal à :

$$\tilde{D} = 9,4 \times 10^{-10} \exp[-7,5(c - 0,257)]$$

- Coefficient de diffusion apparent.-

Le calcul d'un coefficient de diffusion apparent D_a déterminé

uniquement à partir de la mesure du déplacement de l'interface α/γ et de la valeur de la concentration c_s en surface présente un intérêt technologique. Ce coefficient n'a aucun sens physique en lui-même mais il permet de prévoir, avec une très bonne précision, l'épaisseur de la couche inoxydable dans des conditions de traitement données. La diffusion est supposée avoir lieu en phase unique avec D_a constant. Dans ce cas la solution de l'équation de FICK est de la forme :

$$c = c_s - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right)$$

A l'interface α/γ , $c = c' = 0,13$. Connaissant x à partir d'une mesure de l'épaisseur de la couche pour un temps t donné, et c_s la concentration en surface on en déduit D_a .

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de D_a calculées pour plusieurs températures à partir des résultats de la figure 6.

Température du traitement	1075°C	1050°C	1000°C	970°C
$D_a \text{ cm}^2/\text{sec.} \times 10^{-10}$				
valeur moyenne pour $t = 2 - 4 - 8 \text{ et } 16\text{h}$	12,14	8,5	3,19	1,65

Tableau IX : Coefficient de diffusion apparent en fonction de la température.-

A partir de ces valeurs on trouve que la variation D_a en fonction de la température est donnée par la relation :

$$D_a = 33 \exp \frac{-64\,000}{RT}$$

Compte tenu du fait que $c_s = 0,70$ l'épaisseur de la couche à 13 % est donnée en fonction du temps par la relation :

$$x = 3,5 \cdot D_a \cdot t$$

En résumé, la cémentation du fer par le chrome avec le procédé choisi s'effectue sans départ de fer des échantillons et avec une concentra-

tion constante en surface. Le démarrage du processus de cémentation pendant la phase de montée en température, alors que le fer est encore à l'état α , fait que l'orientation des grains de surface n'est pas modifiée. L'étude du phénomène de diffusion est rendue complexe par la présence simultanée des deux phases α et γ et par les variations importantes du coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}_\alpha$ avec la concentration. Ces variations expliquent le profil des courbes concentration-profondeur expérimentales. La détermination d'un coefficient de diffusion apparent permet le calcul, avec une bonne précision, de l'épaisseur de la couche inoxydable dans des conditions de traitement données.

3.2. Cémentation des aciers inoxydables austénitiques

Le processus de cémentation par le chrome des aciers inoxydables austénitiques est analogue au processus de cémentation du fer. La seule différence est que le nickel présent dans ces aciers rend stable la structure γ quelle que soit la température. Une couche de structure ferritique apparaît dès que la limite de solubilité du chrome dans l'austénite est atteinte. De même que pour le fer, cette couche est formée d'une seule nappe de grains α basaltiques qui croissent au détriment des cristaux d'austénite sous-jacents. La composition de la phase ferritique à la frontière α/γ , lorsque l'état d'équilibre est atteint, se situe sur la ligne du diagramme ternaire fer-nickel-chrome limitant le domaine α . La composition de l'alliage au niveau de l'interface du côté γ est représentée quant à elle par un point de la limite du domaine γ sur le diagramme ternaire. Ainsi, la mesure précise des compositions en fer, chrome et nickel de part et d'autre de la frontière α/γ permet de déterminer deux points remarquables d'une section isotherme du diagramme fer-nickel-chrome.

- Section à 1050°C du diagramme ternaire fer-nickel-chrome.-

Six nuances d'aciers à teneurs croissantes en nickel ont été cémentées par le chrome à 1050°C. Le tracé des courbes concentration-profondeur (le fer, le nickel et le chrome étant dosés successivement en chaque point d'analyse) nous permet de proposer la section à 1050°C du diagramme ternaire fer-nickel-chrome (fig. 11).

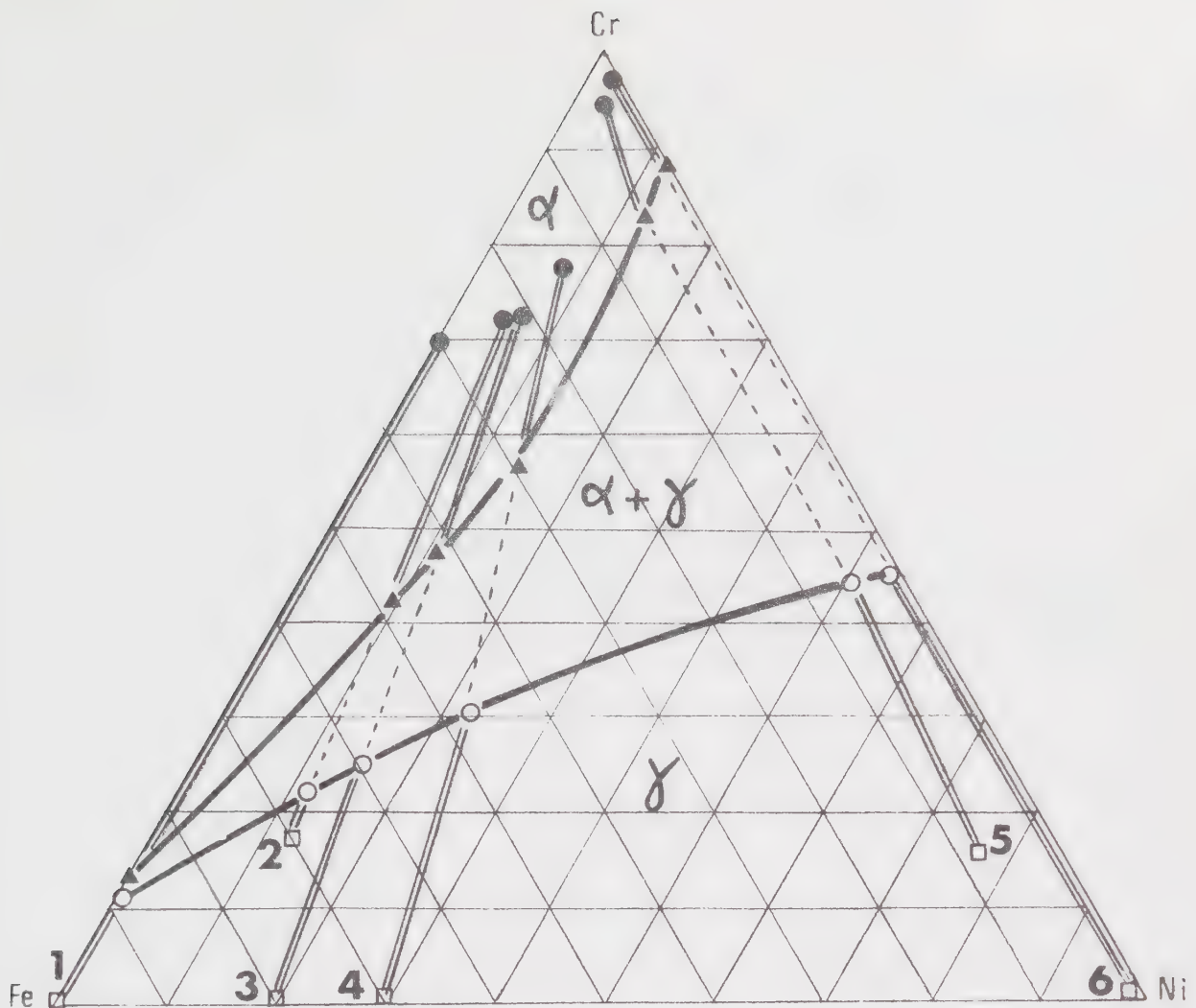


Fig. 11. Section à 1050°C du diagramme Fe-Ni-Cr.-

Les courbes concentration-profondeur de la figure 12 sont relatives aux alliages 2 et 5 dont les compositions en fer, nickel, chrome à coeur sont les suivantes :

Alliage 2 : Fe = 69,8 Ni = 11 Cr = 17,7.

Alliage 5 : Fe = 8 Ni = 76 Cr = 16. (% poids)

Remarquons sur le diagramme ternaire que la composition de la zone de

diffusion est représentée approximativement par une droite qui passe par le "sommet chrome". Cela traduit le fait que le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$ dans l'alliage fer-nickel-chrome formé par diffusion reste sensiblement constant et égal au rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$ de l'alliage initial. Notons d'autre part que le domaine à structure mixte $\alpha + \gamma$ n'existe pas dans l'alliage de diffusion. Cela provient de ce que les lacunes de miscibilité (domaines à deux phases) n'apparaissent jamais dans une éprouvette de diffusion à l'état solide.

Du point de vue technologique la cémentation par le chrome des aciers inoxydables austénitiques présente un intérêt limité. Il faut noter cependant que ce traitement élimine, par l'enrichissement en chrome de la surface qu'il entraîne, les risques de sensibilisation à la corrosion intergranulaire de ces aciers et confère de bonnes propriétés de résistance vis-à-vis des métaux alcalins fondus.

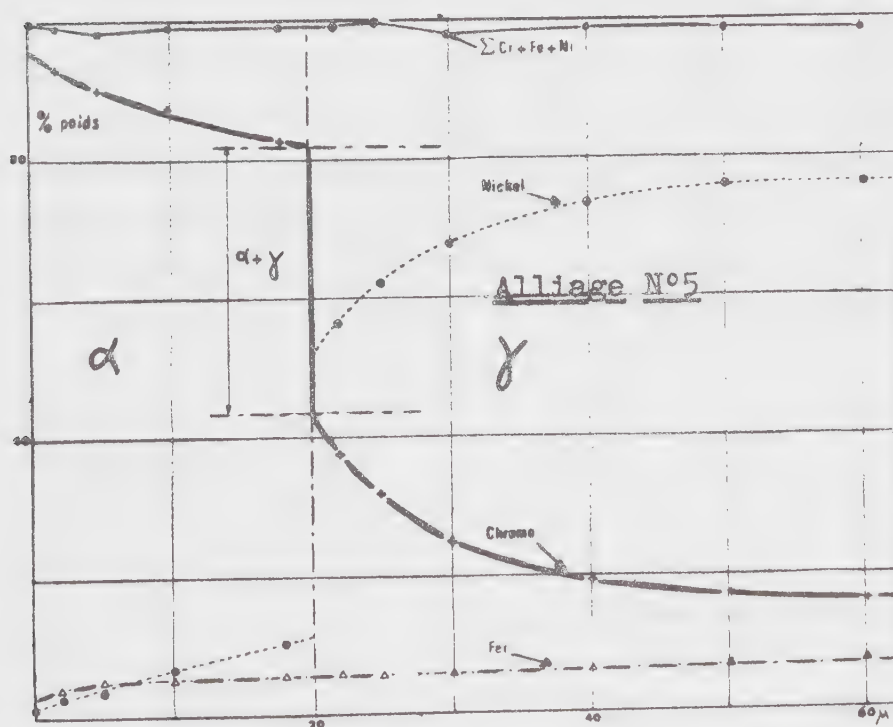
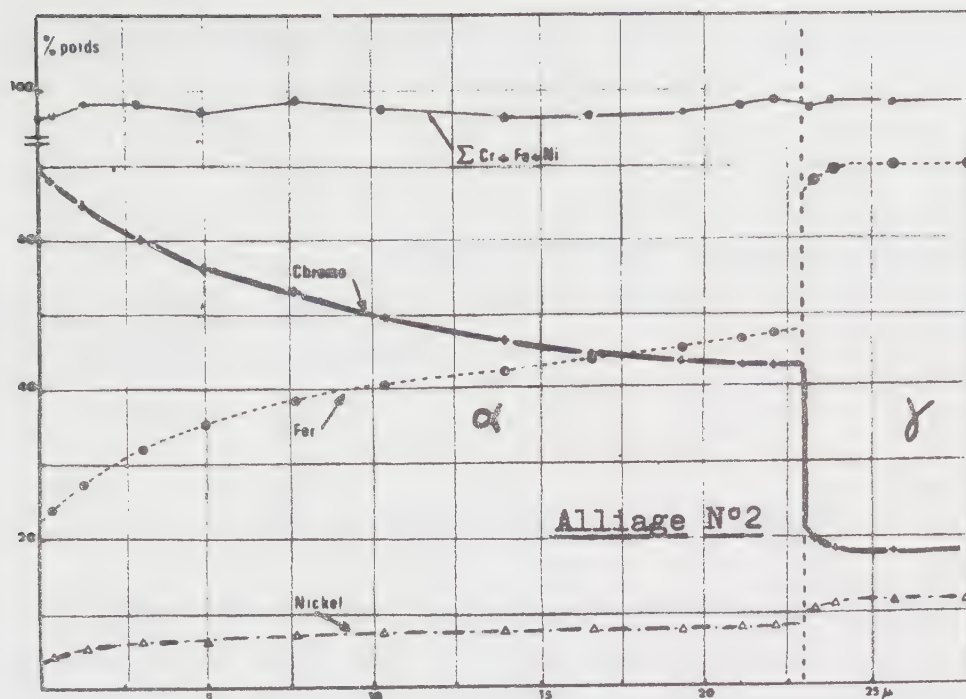


Fig.12. Composition des couches de diffusion pour deux aciers au nickel cémentés par le chrome

- Alliage N°2: Fe=69,8 Ni=11 Cr=17,7

- Alliage N°5: Fe=8 Ni=76 Cr=16 (% Poids)

CHAPITRE IV : PHASES SEMI-METALLIQUES OBTENUES LORS DE LA CEMENTATION PAR LE CHROME

La présence de carbone dans le métal de base et d'azote dans l'atmosphère de cémentation entraîne des modifications importantes dans la nature et les propriétés des couches de diffusion.

4.1. Cémentation des aciers au carbone

La grande mobilité de l'atome de carbone dans le réseau cristallin du fer associée à son affinité très forte pour le chrome font que cet élément est, parmi les impuretés présentes dans le fer, celle qui perturbe le plus le phénomène de diffusion du chrome. La courbe concentration-profondeur d'un échantillon de fer Armco ($C = 0,032\%$) traité 24 heures à 1050°C montre que le passage de la structure α à la structure $\alpha + \gamma$ a lieu pour une concentration de $14,2\%$ en chrome (13% pour le fer pur). Cela s'explique par la présence de carbone et d'impuretés à l'interface α / γ en quantités d'autant plus importantes que le traitement de diffusion se prolonge. Le diagramme pseudo-binaire fer-chrome (fig. 13) montre que $0,05\%$ en poids de carbone suffisent à élargir de façon très sensible le domaine de stabilité de l'austénite et de la structure mixte $\alpha + \gamma$.

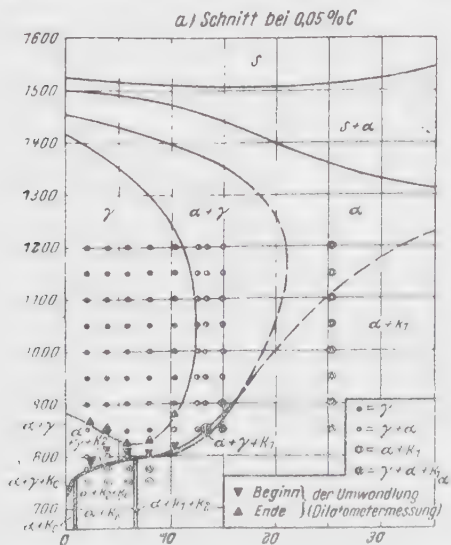


Fig.13. Diagramme pseudo-binaire fer-chrome pour 0,05% de carbone, (d'après BUNGARDT (53)).

($\alpha + \gamma$) vers les hautes teneurs en chrome.

Pour des aciers dont la teneur en carbone est comprise entre 0,1 et 0,3 % l'attaque métallographique avec les réactifs spécifiques des carbures de chrome (réactif de GROESBECK et de MURAKAMI) révèle la présence de carbures de chrome au voisinage des joints de grains et tout le long du front de diffusion α / γ . Leur quantité augmente avec la durée du traitement et la teneur en carbone de l'acier. Pour les aciers titrant plus de 0,4 % de carbone, une couche homogène de carbures de chrome occupe toute la zone riche en chrome et cela même pour un traitement de courte durée.

4.1.1. Nature et composition des couches de carbures formées à la surface des aciers au carbone.

- Conditions expérimentales.-

L'épaisseur très faible ($e < 25 - 30 \mu$) des couches de carbures pose des problèmes particuliers pour leur analyse et pour l'identification des phases qui les composent. Nous avons mis au point une technique permettant d'enregistrer les spectres de diffraction X des composés situés à différentes profondeurs dans les couches de diffusion (⁵⁴). La méthode consiste à faire des dissolutions de pellicules de carbures dont l'épaisseur varie entre 1 et 2 microns suivies d'analyses successives par diffraction X sur des échantillons en forme d'aiguilles ($\phi = 0,4 \text{ mm}$, $l = 20 \text{ mm}$). La forme cylindrique des échantillons se prête mieux que toute autre à des dissolutions de couches d'épaisseur bien homogène. Elle permet en outre une étude directe dans une chambre DEBYE-SCHERRER.

La composition chimique des différentes phases est déterminée par des analyses à la sonde de CASTAING. Les mesures sont réalisées sur des couches agrandies artificiellement par polissage en biais (cf. 1ère Partie - Chapitre II).

- Profil des courbes concentration-profondeur.-

La zone riche en chrome formée par diffusion à la surface des aciers au carbone se compose de deux couches bien définies du carbure de chrome Cr_{23}C_6 en surface et du carbure mixte de chrome et de fer $(\text{Cr}, \text{Fe})_{7}\text{C}_3$ qui occupe le reste de la couche de diffusion. L'épaisseur du carbure Cr_{23}C_6 ne

dépasse jamais 2 microns dans les conditions normales de traitement et pour des aciers ne contenant initialement que les deux éléments fer et carbone. La concentration en chrome de 94 % en poids mesurée en surface correspond au Cr_{23}C_6 pur. Le microanalyseur utilisé ne nous a pas permis de doser le carbone. En surface, la concentration en fer est nulle et le paramètre cristallin mesuré correspond très exactement à celui proposé dans la littérature pour le carbure Cr_{23}C_6 ($a = 10,64 \text{ \AA}$). Ce composé se trouve donc à l'état pur.

Le carbure mixte de chrome et de fer de structure type Cr_7C_3 qui occupe la totalité de la zone riche en chrome sous-jacente voit sa composition évoluer rapidement en fonction de la profondeur. Si nous prenons l'exemple d'un acier à 1,1 % de carbone traité 4 heures à 1050°C , la concentration en chrome du carbure $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ décroît d'une valeur de 91 % en poids au voisinage de la surface (Cr_7C_3 pur) jusqu'à une valeur de 28 % à l'interface couche de diffusion-acier de base. Dans le même domaine, la concentration en fer croît d'une valeur nulle jusqu'à une valeur de 63 % en poids (fig. 14).

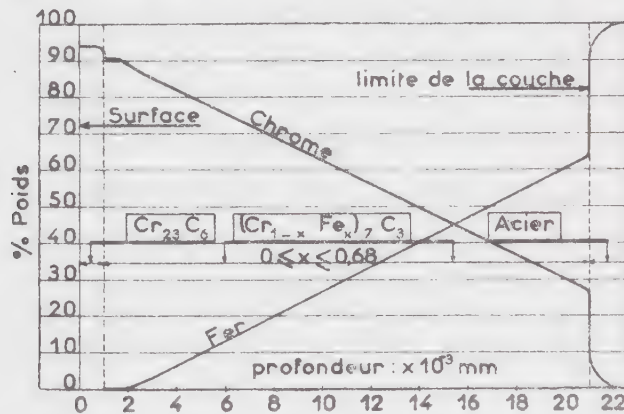


Fig.14. Composition de la couche formée par diffusion à la surface d'un acier XC110 cémenté par le chrome.

La teneur en chrome diminue ensuite rapidement dans le coeur de l'échantillon. D'une valeur de 4 % au niveau interne de l'interface couche de diffusion-acier de base, elle tombe à une valeur nulle pour les régions situées au-delà de 3 microns de cette interface.

4.1.2. La phase $(Cr,Fe)_7C_3$.

Le très large domaine de concentration couvert par la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$ (x variant de 0 à 0,68) traduit la grande stabilité de cette phase. Bien que la solubilité importante du fer dans le carbure Cr_7C_3 ait été souvent signalée, les données de la littérature ne nous permettaient pas de prévoir une telle possibilité de substitution. Le traitement de cémentation permet théoriquement d'atteindre, à l'équilibre, la limite de solubilité du fer dans ce composé. Dans les aciers au chrome où elle est généralement étudiée, la phase $(Cr,Fe)_7C_3$ voit par contre sa composition chimique imposée par la nature de l'acier et par les traitements thermiques qu'il a subis.

- Paramètres cristallins.-

Une diminution des paramètres a et c de la maille hexagonale du $(Cr,Fe)_7C_3$ apparaît lors de l'examen des clichés de diffraction effectués à différentes profondeurs (cf. tableau ci-dessous).

Profondeur en microns	1	2	4	6	8	10
a paramètre en Å (erreur 10^{-3} Å)	14,000 ± 3	13,997 ± 3	13,987 ± 3	13,916 ± 3	13,873 ± 3	Acier de base
c paramètre en Å (erreur 10^{-3} Å)	4,524 ± 4	4,522 ± 4	4,509 ± 6	4,496 ± 4	4,500 ± 4	

Tableau X : Evolution des paramètres cristallins du carbure $(Cr,Fe)_7C_3$ en fonction de la profondeur dans la couche de diffusion.-

La substitution des atomes de chrome par des atomes de fer d'un rayon atomique inférieur entraîne une contraction de la maille cristalline du carbure $(Cr,Fe)_7C_3$. Les résultats donnés dans le tableau précédent concernent une aiguille de fer préalablement enrichie en carbone (cémentation à 1000°C pendant 4 heures dans un mélange CH_4-H_2 , 50/50 en volume) puis cémentée par le chrome pendant une heure à 1050°C. La radiation $K\alpha$ du cuivre a

été choisie pour effectuer ces mesures. Cette longueur d'onde très absorbée par le carbure $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ (coefficient massique d'absorption pour $\lambda \text{K}\alpha \text{ Cu}$: $\mu_{\text{Fe}} = 308$, $\mu_{\text{Cr}} = 260$) présente l'inconvénient d'exciter la fluorescence du fer et du chrome. Elle permet en contre partie l'étude de raies aux grands angles θ de BRAGG et surtout de diminuer de façon sensible l'élargissement des anneaux de diffraction, élargissement en grande partie imputable à la pénétration des rayons X dans une région où les paramètres cristallins varient. L'expérience montre qu'entre deux diagrammes successifs réalisés à deux microns d'intervalle, il existe un décalage mesurable des anneaux de diffraction. Ce fait laisse supposer que l'épaisseur des cristallites qui participent à la diffraction est inférieure à 2 microns.

Remarque : les paramètres cristallins du carbure $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ généralement proposés par la littérature correspondent à ceux des carbures Cr_7C_3 pur mesurés par WESTGREN ⁽⁵⁵⁾ : $a = 13,98 \text{ kX}$, $c = 4,523 \text{ kX}$. La contraction de la maille de ce composé n'est pas signalée bien que les teneurs en fer y soient parfois élevées. Remarquons d'autre part que les valeurs proposées par WESTGREN sont en unités kX et non pas en angströms comme l'admettent la plupart des auteurs.

La valeur élevée du paramètre a correspond à une maille de surstructure mise en évidence par WESTGREN et dont l'existence a été confirmée par les résultats de WESTBROOK ⁽⁵⁶⁾ pour le carbure Cr_7C_3 pur obtenu par fusion. L'étude des clichés de diffraction proposés par la littérature et relatifs aux carbures $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ précipités dans les aciers au chrome ⁽⁵⁷⁾ ⁽⁵⁸⁾ ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾ montre par contre que le choix d'une grande maille de surstructure ne peut se justifier dans aucun des cas cités. Dans l'hypothèse d'un paramètre $a \simeq 14 \text{ \AA}$ l'indexation des diagrammes proposés nous conduit à des indices h et k toujours pairs. La valeur du paramètre a correspond par conséquent à une maille deux fois trop grande. Il en est de même pour les diagrammes que nous avons obtenus sur fils métalliques qui sont tous indexables avec un paramètre : $a_1 = \frac{a}{2} \simeq 7 \text{ \AA}$.

Le problème de l'existence de la maille de surstructure pour le carbure $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ s'est alors posé pour nous. Ce fait, ajouté à l'absence de données sur la variations des paramètres cristallins de la solution solide de $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{C}_3$ en fonction de la composition chimique a justifié une étude

détaillée de cette phase ⁽⁶¹⁾.

4.2. Etude structurale de la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$

4.2.1. Conditions expérimentales.

Des échantillons de carbures $(Cr,Fe)_7C_3$ de différentes compositions ont été préparés par synthèse à partir de poudres de chrome électrolytique, de fer ex-carbonyle et de carbone spectroscopiquement pur. La grosseur des grains de poudre est inférieure à 40 microns (tamis 375). Ces échantillons, de forme parallélépipédique (30x6x6 mm), sont obtenus par compression des mélanges de poudre sous 5 tonnes/cm² puis chauffés en nacelle d'alumine à 1250°C pendant 48 heures. Le gaz protecteur est de l'argon sec purifié de son oxygène et de son azote. Un refroidissement lent effectué dans le four succède à l'opération de frittage.

L'étude radiocristallographique est effectuée au diffractomètre. La mise en évidence de certaines raies de faible intensité nécessite parallèlement l'emploi de la technique SEEMAN-BOHLIN soit en réflexion (chambre de GUINIER de 240 mm de circonférence) soit en transmission ⁽⁶²⁾ (chambre de GUINIER de 360 mm de circonférence - étalon silicium). La composition des échantillons étant, dans ce cas, homogène, la radiation $K\alpha_1$ du chrome très peu absorbée par le chrome et le fer a été utilisée.

4.2.2. Stabilité des phases en présence - propriétés.

Dans les conditions de préparation des échantillons frittés la structure type Cr_7C_3 se maintient jusqu'à des teneurs en fer de l'ordre de 71 % en poids. Toutefois à partir de 65 % des raies de faible intensité révèlent la présence d'un carbure de structure type cémentite. Lorsque la concentration en chrome est inférieure à 15 % (teneur correspondante en fer : 76 %), la phase stable est une cémentite au chrome $(Fe,Cr)_3C$. La dureté VICKERS des carbures $(Cr,Fe)_7C_3$, évaluée par microdureté sous une charge de 30 grammes, est de l'ordre de 1800 kg/mm². Leur résistance à l'abrasion est considérable. Les composés préparés par frittage deviennent cependant poreux

et friables pour des teneurs en fer supérieures à 50 % en poids.

4.2.3. Données cristallographiques sur le carbure Cr_7C_3 pur.

L'indexation des clichés correspondant au carbure Cr_7C_3 pur, effectuée sur la base d'un réseau hexagonal, conduit aux paramètres cristallins suivants :

$$a = 14,018 \text{ \AA} \pm 0,007 \quad c = 4,527 \text{ \AA} \pm 0,005.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles proposées par WESTGREN⁽⁵⁵⁾. Les résultats de mesures faites avec le diffractomètre et avec la chambre de GUINIER sont rassemblés dans le tableau XI.

Ces résultats confirment la nécessité de prendre une maille de surstructure pour décrire le cristal du carbure Cr_7C_3 . De part leur faible intensité les raies correspondant à la surstructure (raies soulignées dans le tableau XI) ne sont décelables que sur les diagrammes effectués avec la chambre de GUINIER.

Selon WESTGREN, le cristal, de symétrie trigonale, appartient au groupe d'espace $P\bar{3}1c$. La figure 15 représente le schéma structural du carbure Cr_7C_3 en projection sur le plan de base de la maille hexagonale.

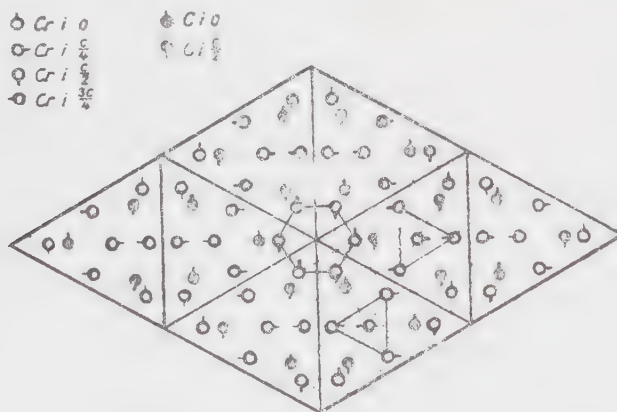


Fig.15. Structure approximative du Cr_7C_3 d'après WESTGREN⁽⁵⁵⁾.

La maille élémentaire ainsi définie contient 56 atomes de chrome et 24 atomes de carbone. Les atomes métalliques se répartissent suivant des chaînes d'octaèdres et de tétraèdres alignées parallèlement à l'axe $\vec{c}$ de la maille.

h,k,l (indexation hexagonale)	d calculée	Diffractomètre		Chambre de Guinier	
		d mesurée	I observée	d mesurée	I observée
400	3,035	-	-	3,040	t.f.
420	2,294	2,297	F.	2,297	F.
<u>102</u>	2,225	-	-	2,226	f.
202	2,121	2,123	F.	2,123	F.
421	2,046	2,047	T.F.	2,048	T.F.
600	2,023	-	-	2,025	M.
<u>511</u>	1,964	-	-	1,965	t.t.f.
222	1,901	-	-	1,902	f.
601	1,847	1,849	f.	1,848	f.
402	1,814	1,815	F.	1,816	F.
<u>521</u>	1,786	-	-	1,784	t.t.f.
440	1,752	1,754	F.	1,754	M.
<u>611</u>	1,713	-	-	1,712	t.f.
422	1,612	-	-	1,612	t.f.
800	1,517	-	-	1,516	f.
602	1,508	-	-	1,507	f.
801	1,438	1,438	f.	1,438	M.
622	1,3508	1,350	f.	1,3509	M.
802	1,2605	1,260	f.	1,2604	f.
<u>911</u>	1,2251	-	-	1,2247	t.f.
10-0-0	1,2140	-	-	1,2143	f.
603	1,2096	1,2097	T.F.	1,2097	f.
642	1,1860	1,1861	T.F.		
10-0-1	1,1725	1,1726	T.F.		
660	1,1681	1,1682	T.F.		

Tableau XI : Indexation du carbure Cr_7C_3 (maille hexagonale)

hexagonale. L'empilement octaédrique situé au milieu de la maille est décalé en hauteur d'une demi-période $\frac{c}{2}$ par rapport aux empilements du même type se trouvant aux coins de la maille. Ce fait implique le choix d'une maille de surstructure de multiplicité 4 par rapport à celle d'un cristal dont toutes les chaînes octaédriques seraient disposées de façon identique (structure type Ru_7B_3) - cf. fig. 18).

Les polyèdres de coordination des atomes de carbone sont des prismes droits à base triangulaire, éléments fondamentaux de la plupart des carbures de chrome, de fer et de manganèse (⁶³).

Cette structure du carbure Cr_7C_3 est cependant approximative notamment en ce qui concerne les cotes de certains atomes. Les plans du type (hk2) avec h ou k = (2n + 1), donnent des raies de diffraction alors que théoriquement, d'après la structure proposée par WESTGREN, l'intensité diffractée par ces familles de plans devrait être nulle. Depuis les travaux de WESTGREN (1935) et bien que ce carbure ait été très souvent considéré, aucune étude n'est venue modifier les résultats de problème cristallographique complexe. Nous allons voir comment la substitution du chrome par le fer dans le carbure Cr_7C_3 nous conduira à envisager une structure différente.

4.2.4. Données cristallographiques sur la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$.

Les courbes de la figure 16 tracées à partir de résultats obtenus avec le diffractomètre à compteur traduisent l'évolution des paramètres a et c de la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$ en fonction de la teneur en fer. Le phénomène de contraction de la maille cristalline, dû à la substitution du chrome par le fer, est ici confirmé et précisé en fonction de la composition du carbure mixte.

La présence de raies de surstructure sur les clichés réalisés avec la chambre de GUINIER conduit, comme pour le carbure Cr_7C_3 pur, aux choix d'un paramètre a de grandes dimensions. Des diagrammes identiques réalisés en réflexion sur des plaquettes d'aciers cémentées par le chrome donnent le même résultat.

L'échec dans la mise en évidence de la maille de surstructure avec les fils métalliques précédemment étudiés est à attribuer à des conditions techniques inadaptées à l'étude des raies de faible intensité.

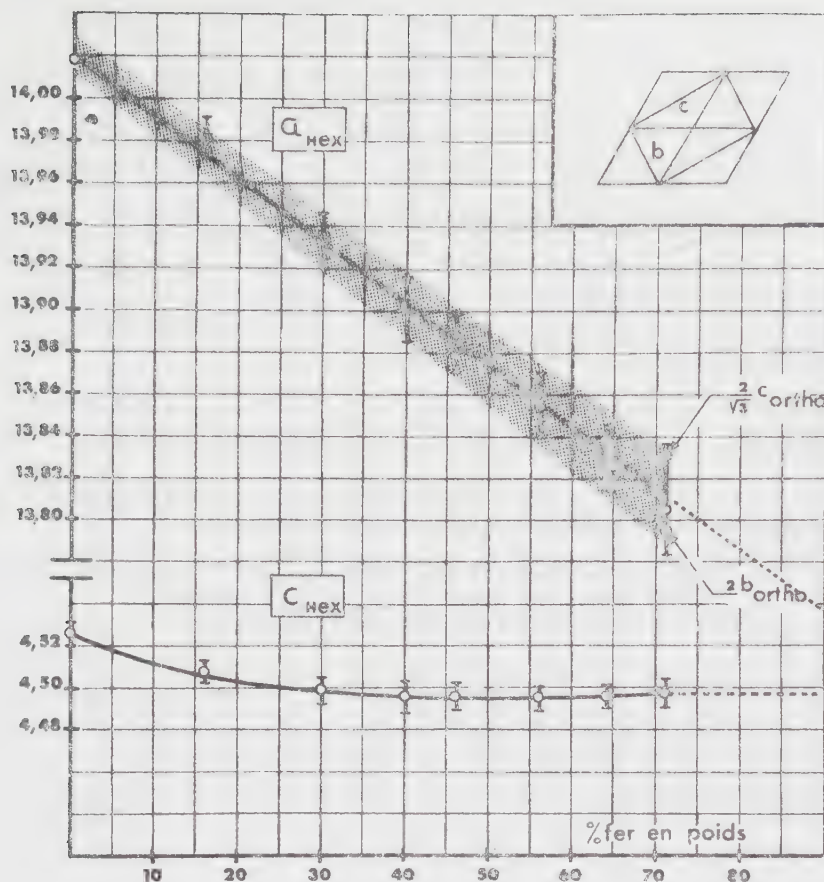


Fig.16. Variation des paramètres cristallins du carbure $(Cr,Fe)_7C_3$.

L'imprécision sur la valeur des paramètres a et c du carbure $(Cr,Fe)_7C_3$ croît avec le pourcentage en fer (fig. 16). Cette incertitude est liée à un élargissement des raies de diffraction d'autant plus important que la concentration dans le carbure mixte est plus élevée. Les diagrammes des composés les plus riches en fer obtenus avec la chambre de GUINIER montrent que l'élargissement apparent des raies de diffraction est dû en réalité à un dédoublement des raies. Aux raies les plus élargies des enregistrements au diffractomètre correspondent, sur ces clichés, des doublets ou des triplets constitués par des raies très fines. L'abaissement de symétrie structurale que ce fait implique, conduit à envisager une symétrie pseudo-hexagonale pour le carbure $(Cr,Fe)_7C_3$. L'indexation du cliché correspondant au composé $(Cr_{0,22}Fe_{0,78})_7C_3$ faite sur la base d'un réseau à symétrie orthorhombique, aboutit aux paramètres :

$$a = 4,498 \text{ \AA} \quad b = 6,898 \text{ \AA} \quad c = 11,981 \text{ \AA}.$$

Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau XII.

h,k,l Index. hexagonale	H,K,L Index. orthorhombique	d calculée orth.	$d_{\text{mesurée}}$ (Chambre de Guinier)
420	$\begin{cases} 015 \\ 024 \\ 031 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2,2636 \\ 2,2615 \\ 2,2582 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2,261 \\ \text{(raie très large)} \end{matrix} \begin{cases} 2,264 \\ 2,258 \end{cases}$
002	200	2,2494	2,249
102	201	2,2107	2,211
202	$\begin{cases} 202 \\ 211 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2,1058 \\ 2,1053 \end{matrix}$	2,105
421	$\begin{cases} 115 \\ 124 \\ 131 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2,0220 \\ 2,0206 \\ 2,0182 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2,020 \\ \text{(raie très large)} \end{matrix} \begin{cases} 2,022 \\ 2,018 \end{cases}$
600	$\begin{cases} 006 \\ 033 \end{cases}$	$\begin{matrix} 1,9969 \\ 1,9927 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1,9968 \\ 1,9930 \end{matrix}$
222	$\begin{cases} 213 \\ 220 \end{cases}$	$\begin{matrix} 1,8853 \\ 1,8841 \end{matrix}$	1,8846
601	$\begin{cases} 106 \\ 133 \end{cases}$	$\begin{matrix} 1,8251 \\ 1,8220 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1,8251 \\ 1,8224 \end{matrix}$
402	$\begin{cases} 204 \\ 222 \end{cases}$	$\begin{matrix} 1,7987 \\ 1,7973 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1,799 \\ 1,7978 \\ \text{(raie large)} \end{matrix} 1,796$
440	$\begin{cases} 026 \\ 040 \end{cases}$	$\begin{matrix} 1,7281 \\ 1,7246 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1,7280 \\ 1,7246 \end{matrix}$

Tableau XII : Indexation du cliché (chambre de GUINIER) correspondant au carbure $(\text{Cr}_{0,22}, \text{Fe}_{0,78})_7\text{C}_3$.

Les relations $a_{\text{orth.}} = c_{\text{hex.}}$ et $b_{\text{orth.}} \approx \frac{c}{\sqrt{3}}_{\text{orth.}} \approx \frac{a}{2}_{\text{hex.}}$ font que le volume de la nouvelle maille est sensiblement la moitié du volume de la maille hexagonale considérée précédemment (fig. 16 et 17). La déformation entre le réseau hexagonal théorique et le réseau réel est très faible : pour le composé $(\text{Cr}_{0,22'} \text{Fe}_{0,78'})_{73}$, l'angle au sommet de la maille pseudo-hexagonale est de $120^{\circ} 08'$.

En conclusion le carbure $(\text{Cr,Fe})_{73}\text{C}_3$ considéré jusqu'ici comme appartenant au système hexagonal est à rattacher en réalité au système orthorhombique.

Remarque : l'indexation des plans dans le système orthorhombique est facilitée par le fait que la déformation pseudo-hexagonale est très faible. A chaque famille de plans (hkil) de l'hexagonal correspond une, deux ou trois familles de plans (HKL) de l'orthorhombique. La relation entre les indices (HKL) et (hkl) est de la forme :

$$\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}_{\text{orth.}} = \begin{bmatrix} M_t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{\text{hex.}} \quad \begin{bmatrix} M_t \end{bmatrix} \text{ est la matrice de passage du réseau hexagonal au réseau orthorhombique.}$$

On peut prendre par exemple :

$$\begin{bmatrix} M_t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 001 \\ 110 \\ \bar{1}10 \end{bmatrix}$$

Les différentes indexations (HKL) sont obtenues par permutation des indices (hkil) déterminés dans le système hexagonal. La maille de surstructure conduit par cette transformation à une maille orthorhombique quadruple (maille en pointillé fig. 17). Nous ne garderons donc, après transformation, que les

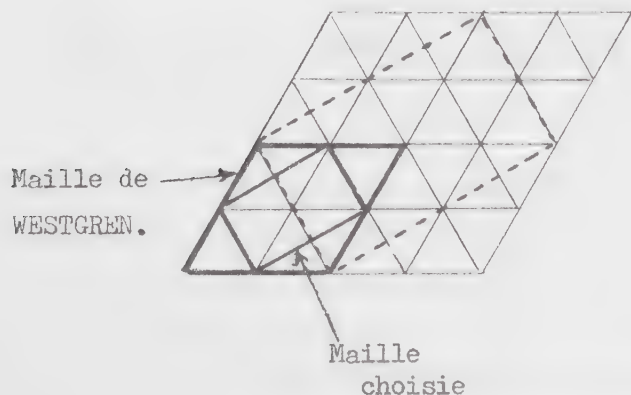


Fig.17. Relation entre la maille hexagonale et la maille orthorhombique pseudo-hexagonale.

plans dont les indices K et L sont divisibles par deux.

Il convient alors de diviser par deux les indices K et L obtenus pour avoir l'indexation dans la maille orthorhombique définie précédemment.

4.2.5. Structure de la solution solide $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{C}_3$.

Les dimensions de la maille orthorhombique du composé $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ ne sont pas compatibles avec la structure cristalline du carbure Cr_7C_3 proposée par WESTGREN (fig. 18). C'est un problème analogue qui s'est présenté à BOUCHAUD et FRUCHART ⁽⁶⁴⁾ à propos du carbure de manganèse Mn_7C_3 . Ce carbure, considéré jusque là comme isomorphe du carbure Cr_7C_3 ⁽⁵⁵⁾ ⁽⁵⁹⁾, possède en réalité une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 4,546 \text{ \AA} \quad b = 6,959 \text{ \AA} \quad c = 11,976 \text{ \AA}.$$

Ces auteurs ont proposé une nouvelle organisation cristalline en accord avec les règles d'extinction observées et avec les dimensions de la maille orthorhombique trouvée. Le choix de la nouvelle structure repose sur l'hypothèse qu'il existe des empilements octaédriques aux coins de la maille comme dans les composés du type M_7C_3 tels que Ru_7B_3 et Cr_7C_3 . La figure 18, due à FRUCHART, est une représentation schématique des structures du carbure Mn_7C_3 et des composés voisins types Ru_7B_3 et Cr_7C_3 .

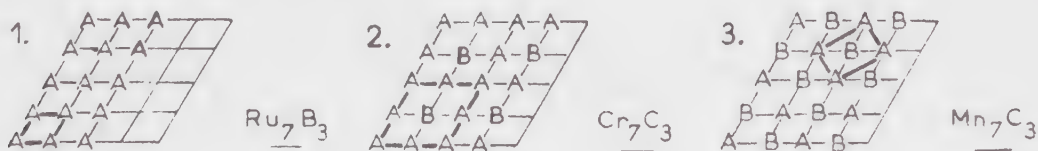


Fig.18. Relation entre les structures types Ru_7B_3 , Cr_7C_3 et Mn_7C_3 .

A et B désignent deux positions des empilements octaédriques d'atomes métalliques décalées l'une par rapport à l'autre de $\frac{\vec{c}}{2}$ (coordonnées hexagonales). La disposition des tétraèdres d'atomes métalliques et les positions d'insertion des atomes de carbone ne sont pas représentées : elles se déduisent directement de l'arrangement initial des octaèdres. Les liens qui unissent les structures de ces composés M_7C_3 apparaissent clairement sur ces schémas. La dif-

férence qui existe entre la structure type Mn_7C_3 proposée par FRUCHART et la structure type Cr_7C_3 donnée par WESTGREN réside uniquement dans la disposition des octaèdres A et B.

La comparaison directe des diagrammes de diffraction des carbures mixtes $(Cr,Fe)_7C_3$ et du carbure de manganèse Mn_7C_3 nous conduit à penser que ces deux composés ont la même structure. La similitude des clichés porte non seulement sur les intensités relatives des raies de diffraction mais aussi sur leurs positions respectives : les dimensions des mailles orthorhombiques des carbures $(Cr,Fe)_7C_3$ et Mn_7C_3 sont en effet très voisines.

- Structure du carbure Cr_7C_3 pur.-

A la suite de ces résultats, le problème de la structure exacte du carbure Cr_7C_3 se pose de façon nouvelle. L'évolution continue des paramètres entre les carbures Cr_7C_3 et $(Cr,Fe)_7C_3$ permet d'envisager l'isomorphisme de ces deux composés. La maille cristalline du carbure Cr_7C_3 , considérée comme orthorhombique aurait pour paramètres :

$$a = 4,527 \text{ \AA} \quad b = 7,009 \text{ \AA} \quad c = 12,139 \text{ \AA} \quad \text{avec } c = b\sqrt{3}.$$

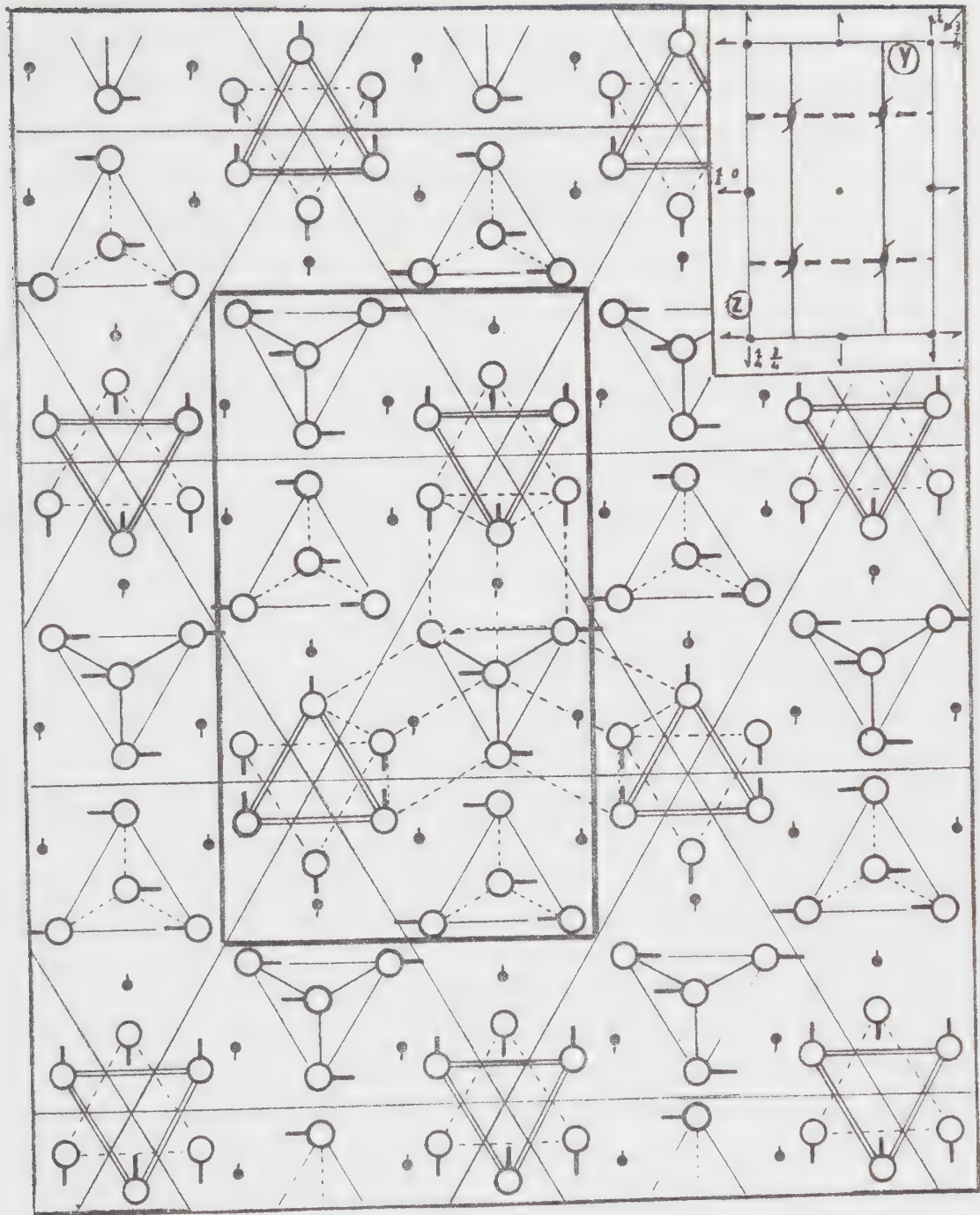
Cette relation remarquable $c = b\sqrt{3}$ expliquerait le choix d'une maille hexagonale qui a été fait jusqu'ici.

Nous pensons en conséquence que les carbures Cr_7C_3 , $(Cr,Fe)_7C_3$ et Mn_7C_3 sont à rattacher au même type structural. Une étude cristallographique sur monocristaux (chambre de WEISSEMBERG) est actuellement en cours en vue de préciser cette structure ⁽⁶⁵⁾. Les premiers résultats obtenus avec le carbure Cr_7C_3 confirment notre point de vue.

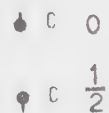
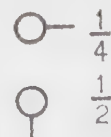
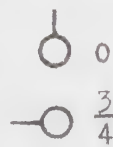
A cette famille des composés M_7C_3 il semble que l'on puisse joindre également le carbure de fer de formule Fe_7C_3 qui serait lui aussi isomorphe de Mn_7C_3 (cf. remarque 1 ci-dessous).

Une représentation détaillée de la structure probable des composés M_7C_3 est donnée sur la figure 19. Nous y avons porté en projection sur le plan (100) les éléments de symétrie déduits des règles d'extinction et qui conduisent au groupe d'espace Pnma. Toutefois la structure proposée n'est qu'approximative en ce qui concerne notamment les cotes exactes des 28 atomes métalliques contenus dans la maille orthorhombique (présence, notamment, des raies 2KL homologues des raies hk2 dans la maille de WESTGREN).

Fig.19. Structure des composés type M_7C_3 .



Cote approximative des
atomes métalliques :



Remarques :

1 - le carbure de fer Fe_7C_3 . - le carbure de fer de formule Fe_7C_3 que l'on peut espérer atteindre par une substitution totale du chrome par le fer n'a pas été obtenu dans les conditions utilisées pour la préparation de nos carbures. Sa très faible stabilité thermique explique ce fait. Ce carbure découvert en 1950, par ECKSTROM et ADCOCK ⁽⁶⁶⁾ et pour lequel la formule " FeC " fut retenue à l'origine, s'obtient dans la charge catalytique ayant servi à la synthèse des hydrocarbures par la méthode de FISCHER-TROPSCH à 360°C sous 27 atmosphères. Plus récemment KOHN et ECKART ⁽⁶⁷⁾ le préparent sous très haute pression au cours de la synthèse du diamant lorsque du fer est utilisé comme solvant du carbone.

L'identification est due à SNYMAN et HERBSTSTEIN ⁽⁶⁸⁾ qui, constatant l'analogie des clichés de ce nouveau carbure et du borure Ru_7B_3 , proposent la formule Fe_7C_3 . Ces auteurs, ne décelant pas la présence de raies de surstructure, proposent une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 6,882 \text{ \AA} \quad c = 4,514 \text{ \AA} \quad \text{groupe d'espace } P6_3mc.$$

Il faut remarquer cependant sur leur diagramme la présence d'une raie attribuée à un "matériau inconnu" qui n'est pas indexable avec la petite maille proposée mais qui pourrait recevoir, selon nous, l'indexation (102) dans une maille hexagonale de surstructure. Une raie identique est d'ailleurs présente sur nos différents diagrammes du carbure Cr_7C_3 .

La présence de cette raie supplémentaire et la similitude des clichés de diffraction des carbures Fe_7C_3 et Mn_7C_3 permettent d'après FRUCHART, SENATEUR, BOUCHAUD et MICHEL ⁽⁶⁹⁾ d'admettre l'isomorphisme de ces composés.

2 - Imperfections cristallines. - l'état de cristallisation souvent imparfait des carbures $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ suggère la présence possible d'états intermédiaires entre différents types structuraux qui se correspondraient par de légères déformations du cristal. La grande analogie des motifs cristallins des composés du type M_7C_3 permet d'avancer une telle hypothèse. Il suffit, nous l'avons vu, du glissement de certaines chaînes d'octaèdres suivant un vecteur de glissement égal à $\frac{\vec{c}}{2}$ (c'est-à-dire $\frac{\vec{a}}{2}$ orth.) pour que le passage d'un type de structure à un autre soit localement assuré. L'environnement atomique à courte distance n'étant pas affecté par cette transformation cela ne peut être que favorable du point de vue énergétique. L'obser-

vation récente par BEECH et WARRINGTON (⁶⁰) de longues lignes sur des diagrammes de diffraction d'électrons des carbures $(Cr, Fe)_7C_3$ extraits d'aciers au chrome, lignes dont l'origine peut être attribuée à une distribution au hasard des cotes des octaèdres, pourrait être la preuve de la présence du type d'imperfection que nous venons d'envisager. L'évolution thermique du carbure Mn_7C_3 serait également le reflet de cet état de chose : la structure orthorhombique correspondant à un état de cristallisation ordonné. Il est vraisemblable que les traitements thermiques qui permettent la préparation de ces composés ont une grande influence sur leur degré de perfection cristalline.

3 - Possibilité d'une distribution ordonnée des atomes de fer.

La contraction des paramètres b et c de la maille orthorhombique semble linéaire en fonction de la concentration en fer. Le paramètre a (c de l'hexagonal) décroît jusqu'à des teneurs en fer de 40 % en poids (30 % en atomes) et se maintient ensuite à une valeur sensiblement constante $a = 4,498 \text{ \AA}$. Au-delà de 12 atomes de fer en substitution dans la maille, la hauteur des empilements octaédriques et tétraédriques, directement liée au paramètre a, ne varie plus. Par analogie avec les phénomènes de substitution dans des carbures tels que la cémentite on peut tenter d'expliquer ce fait par une distribution ordonnée des atomes de fer que seule la diffraction des neutrons pourrait mettre en évidence. Les valeurs trop voisines des facteurs de diffusion atomique du fer ($Z_{Fe} = 26$) et du chrome ($Z_{Cr} = 24$) ne permettent pas en effet de différencier ces éléments par diffraction X, même si on utilise la longueur d'onde $K\alpha_{Fe}$ dont la discontinuité d'absorption est située entre celles du chrome et du fer. Cette technique s'est révélée inefficace pour l'étude de la transformation ordre-désordre de l'alliage fer-chrome (³³).

4.3. Processus de formation des couches de carbures

Pour expliquer le processus de formation des couches de diffusion à la surface des aciers au carbone, il est nécessaire de se référer au diagramme ternaire fer-chrome-carbone.

4.3.1. Section isotherme du diagramme ternaire fer-chrome-carbone.

Les derniers résultats relatifs au système Fe-Cr-C sont dus à

BUNGART et al. ⁽⁵³⁾. Ces données concernent les alliages dont les concentrations massiques en chrome et carbone s'élèvent respectivement jusqu'à 35 % et 4 %. Nous en avons déduit la section isotherme à 1050°C de la partie riche en fer. En complétant ces résultats par les valeurs que nous avons obtenues expérimentalement, on obtient la représentation schématique de l'ensemble de la section (fig. 20).

- Stabilité des différentes phases à 1050°C. -

La solubilité du chrome dans la phase γ est fonction de la teneur en carbone. Elle est maximale (17 % en poids) pour une teneur en carbone de 0,25 % (1,13 % atomes). Elle diminue ensuite rapidement pour des teneurs croissantes. Un acier contenant 1 % en poids de carbone par exemple (4,5 % atomes) n'est stable à l'état γ que si la concentration en chrome est inférieure à 2,7 % en poids.

De nombreux domaines à plusieurs phases dans lesquels les atomes de chrome entrent en composition sous forme de carbures existent sur le diagramme ternaire. Ces structures polyphasées ne peuvent être obtenues au cours d'un traitement de diffusion. Seuls les domaines à une phase tels que α , γ , $(Cr,Fe)_3C$, $(Cr,Fe)_7C_3$, $(Cr,Fe)_{23}C_6$ et $(Cr,Fe)_3C_2$ sont susceptibles de se former à la surface des aciers cémentés par le chrome.

L'expérience montre que, pour les aciers au carbone, seul le carbure $(Cr,Fe)_7C_3$ est obtenu en équilibre avec la phase γ .

Remarque sur la cémentation des aciers inoxydables ferritiques : la cémentation par le chrome des aciers inoxydables ferritiques au chrome conduit à la formation d'une seule couche de carbure $(Cr,Fe)_{23}C_6$ en surface. Ce résultat s'explique à l'aide du diagramme ternaire précédent en considérant, premièrement que la structure de tels aciers reste α quelle que soit la durée du traitement, deuxièmement que leur teneur en carbone est toujours très faible. La teneur en fer mesurée dans ce composé au niveau de l'interface carbure-acier ferritique s'élève à une valeur de 35 % en poids.

Il faut souligner à propos de ces aciers ferritiques que même de très faibles teneurs en carbone ($C \approx 0,03$ %) conduisent à la formation d'une pellicule de carbure $M_{23}C_6$ en surface. Ce résultat s'explique par la valeur élevée du coefficient de diffusion du carbone dans la phase α . MEIJERING ⁽⁴³⁾ a calculé qu'à 1150°C $D_\alpha = 8 \times 10^{-4}$ et $D_\gamma = 2 \times 10^{-6}$ cm²/sec. La matrice ferritique se décarburé au profit des zones superficielles riches en chrome.

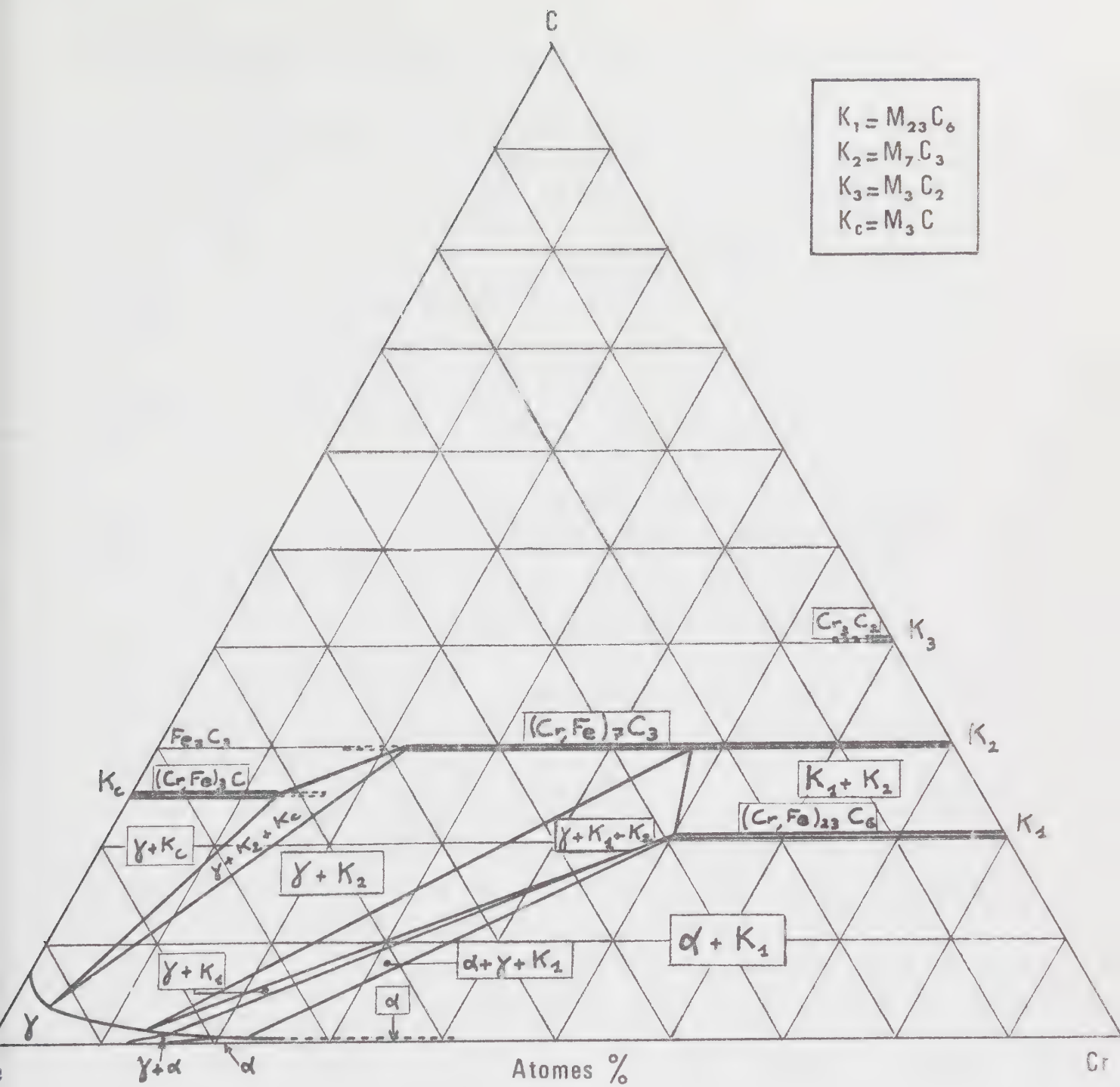


Fig.20 - Section du diagramme Fe-Cr-C à 1.050°C

4.3.2. Mécanisme de formation et de croissance de la couche de carbures.

Le carbure $(Cr, Fe)_7C_3$ apparaît à la surface des échantillons cémentés dès que la phase χ est saturée en chrome. La diffusion des atomes de carbone du coeur des échantillons vers la surface entraîne une décarburation notable des zones périphériques comme on peut le constater par la valeur anormalement élevée de la concentration en chrome dans la phase χ et par la disparition des plages de cémentite sur une large bande superficielle pour les aciers de composition hypereutectoïde.

L'hypothèse d'une croissance de la couche de carbure régie par la diffusion des atomes de carbone à travers la couche carburée semble la plus probable :

1 - l'épaisseur de la couche correspond à celle des carbures de chrome obtenus dans les mêmes conditions de temps et de température par cémentation par le carbone de dépôts épais de chrome électrolytique ⁽⁶⁹⁾.

2 - la micrographie de la surface présente un aspect globuleux qui paraît caractéristique d'une croissance de la couche de l'intérieur vers l'extérieur (cf. Planche III, micrographie 1). Chaque globule correspond à une zone préférentielle. Ce microrelief donne un aspect mat aux aciers au carbone cémentés par le chrome.

La courbe donnant la variation de l'épaisseur moyenne en fonction du temps montre que la vitesse de croissance devient très faible au-delà de 4 heures de traitement. En pratique à 1050°C elle ne dépasse jamais 30 microns.

La présence du carbure $Cr_{23}C_6$ à la surface des pièces traitées peut être attribuée au fait que la teneur en carbone est insuffisante en surface pour maintenir la composition Cr_7C_3 . Mais l'épaisseur très faible de la couche de $Cr_{23}C_6$ et la stabilité plus grande du carbure Cr_7C_3 à la température du traitement laissent plutôt supposer qu'il se forme pendant le refroidissement lors de la réduction de tout le fluorure CrF_2 présent dans l'atmosphère de cémentation.

Remarque sur la cémentation du graphite par le chrome : nous avons montré par diffraction X la présence, à la surface d'aiguilles de graphite cémentées par le chrome, des trois carbures de chrome $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 et Cr_3C_2 en couches successives ⁽⁵⁴⁾. Ce traitement du graphite devrait présenter un certain intérêt

PLANCHE 2

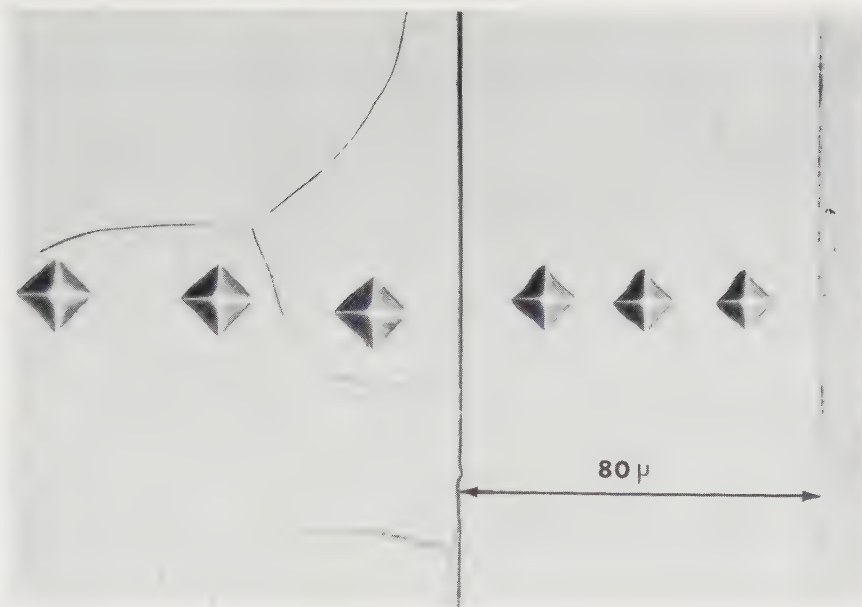


Fig. 1 : Fer de zone fondue cémenté pendant 6 heures à 1 050°C (Attaque Nital).

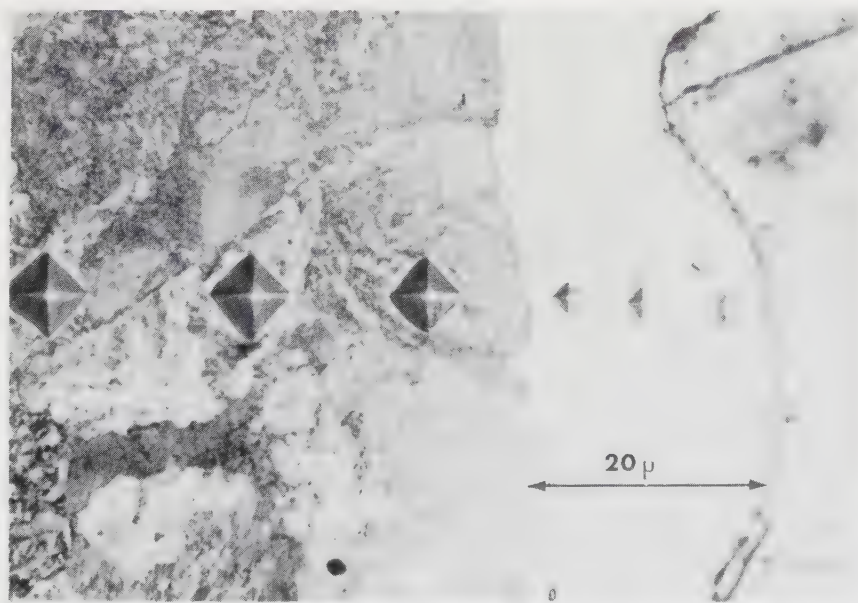


Fig. 2 : Acier au carbone XC110 cémenté pendant 4 heures à 1 050°C (Attaque Nital).

technologique. L'aspect de la surface est identique à celui des aciers au carbone cémentés (cf. Planche III, micrographie 2).

4.3.3. Propriétés des couches de carbures.

La dureté des couches de carbures à la surface des aciers au carbone est considérable (cf. Planche II, micrographie 2). Les essais de microdureté réalisés sous une charge de 30 grammes conduisent à une dureté VICKERS :

$$H_{30} = 1850 \pm 50 \text{ kg/mm}^2$$

La dureté des couches d'alliage fer-chrome formées à la surface du fer est, à titre de comparaison, de 150 à 200 kg/mm². La dureté de la couche de carbures n'évolue pas de façon sensible en fonction de la profondeur. De nombreuses applications industrielles du procédé de cémentation par le chrome des aciers au carbone utilisent les propriétés de dureté des couches de surface associées à une résistance chimique élevée. C'est pourtant l'aptitude de résistance à l'usure des composés superficiels qui justifie la plupart des utilisations pratiques : cémentation de filières, fraises, outils de coupe, guide de fils, moules, etc...). D'après certains auteurs (⁷¹), les carbures de chrome offriraient des propriétés de résistance à l'usure et à l'érosion supérieures à celles de matériaux tels que le carbure de tungstène et l'alumine. Toutefois, l'épaisseur très faible des couches de diffusion limite considérablement les applications de ce procédé. Les propriétés de résistance à la corrosion de telles couches sont par suite limitées bien que les carbures de chrome aient une résistance chimique intrinsèque très élevée (⁷²).

4.4. Rôle de l'azote dans la cémentation par le chrome du fer et des aciers

L'affinité très forte du chrome pour l'azote fait que cet élément même lorsqu'il est présent à l'état de traces dans l'atmosphère de cémentation, conduit à la formation de nitrure de chrome à la surface des pièces.

Une couche de nitrure Cr₂N (hexagonal compact) est toujours présente en surface lorsque nous utilisons de l'ammoniac comme atmosphère protectrice. Son épaisseur est suffisante pour qu'il soit décelable par diffraction X.

PLANCHE 3



Fig. 1 : Surface d'acier au carbone XC110
cémenté par le chrome (G = 500).



Fig. 2 : Aiguille de graphite cémenté
par le chrome (G = 80).



Fig. 3 : Surface de fer cémenté par le chrome "plumes de Cr_2N " (G = 1 000).

Il se présente sous la forme de grains polygonaux jointifs. La couche superficielle de dureté élevée, mise en évidence par GALMICHE ⁽¹⁴⁾ à la surface du fer cémenté dans les mêmes conditions (atmosphère d'ammoniac), et supposée être de la phase Γ , est selon nous formée par ce nitrure Cr_2N .

Lorsque l'hydrogène est utilisé comme gaz protecteur des figures microgéométriques en forme de dendrites sont présentes à la surface des échantillons cémentés (cf. Planche III, micrographie 3). Leur épaisseur trop faible ne permet pas leur identification par diffraction X. Des résultats analogues ont été obtenus par PAPAPIETRO ⁽¹⁾ sur du fer chauffé en présence d'une atmosphère $\text{H}_2\text{-HCl-CrCl}_2$. Des analyses par microdiffraction d'électrons ont permis de voir que ces "plumes" sont du nitrure Cr_2N . La transparence aux électrons de cette phase et le fait que les analyses à la sonde de CASTAING n'indiquent pas de différence de concentration entre les zones recouvertes de "plumes" et des régions voisines qui en sont exemptes, montrent que l'épaisseur des dendrites de Cr_2N est très faible ($e < 500 - 1000 \text{ \AA}$).

Une purification de l'atmosphère de cémentation par l'utilisation d'hydrogène U purifié de son azote (passage sur des copeaux de zirconium-titane) et par élimination du fluorure d'ammonium comme agent cémentant au profit de CrF_2 pur n'est pas suffisante pour que les dendrites de surface disparaissent : les matériaux utilisés (chrome et métal de l'enceinte de cémentation) contiennent de l'azote dissous. SERVI et FORGENG ⁽⁷³⁾ ont signalé l'existence de dendrites Cr_2N semblables aux nôtres sur du chrome électrolytique chauffé et refroidi dans de l'hydrogène contenant moins de 10 p.p.m. d'azote. Ces auteurs admettent qu'elles se forment pendant le refroidissement. Plusieurs raisons nous font penser qu'il en est de même dans nos expériences :

- la localisation des "plumes" de Cr_2N uniquement en surface,
- leur faible épaisseur,
- leur forme caractéristique d'une croissance contrôlée par une grande vitesse de diffusion,
- l'instabilité du nitrure Cr_2N à haute température : suivant les données de la littérature des pressions d'azote de 0,5 à 5 Hg sont nécessaires pour que le nitrure Cr_2N soit stable à 1000°C ⁽⁷⁴⁾.

RESUME ET CONCLUSIONS

- 1°) - L'utilisation du fluorure de chrome gazeux dans un traitement de cémentation par le chrome en enceinte semi-étanche (procédé O.N.E.R.A.) permet d'obtenir, à la surface des pièces traitées, une concentration en chrome de 70 % en poids qui reste constante au cours du temps. Le processus chimique se limite à une réaction d'apport du chrome, à la surface des échantillons, sans départ de fer.
- 2°) - L'orientation des cristaux d'alliage fer-chrome obtenus est imposée par l'orientation des cristaux de fer initiaux du fait de la diffusion du chrome dans le réseau α du fer au cours de la période de montée en température.
- 3°) - La valeur très faible du coefficient de diffusion chimique du chrome dans le réseau compact du fer γ et la variation du coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}_\alpha$ dans la phase α suivant une loi exponentielle en fonction de la concentration expliquent le profil des courbes concentration-profondeur expérimentales.

Une description mathématique du problème de diffusion est rendue très complexe par la présence simultanée des deux phases et par la variation de $\tilde{D}_\alpha$. Le déplacement de l'interface α/γ (plan à concentration constante $C = 13\%$) s'effectue suivant une loi parabolique en fonction du temps. Un coefficient de diffusion apparent D_a , supposé constant en fonction de la concentration et calculé à partir du déplacement de l'interface, permet de déterminer avec une bonne précision l'épaisseur de la couche inoxydable dans des conditions de traitement déterminées :

$$D_a = 33 \exp - \frac{64\,000}{RT}$$

- 4°) - La cémentation par le chrome des aciers inoxydables austénitiques conduit à la formation d'une couche ferritique en surface. L'analyse de la zone de diffusion de part et d'autre de l'interface α/γ permet de tracer une

section isotherme du diagramme ternaire fer-nickel-chrome. La section à 1050°C a ainsi été déterminée.

- 5°) - La cémentation par le chrome des aciers au carbone conduit à la formation de deux couches distinctes des carbures Cr_{23}C_6 et $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ qui confèrent aux aciers ainsi traités de remarquables propriétés de dureté et de résistance à l'usure. La substitution du chrome par le fer dans la solution solide $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{C}_3$ entraîne une contraction de la maille cristalline et nous a permis de voir que ce composé considéré jusqu'ici comme appartenant au système hexagonal a en réalité une symétrie orthorhombique pseudo-hexagonale. Ce résultat nous permet de proposer une nouvelle structure pour le carbure Cr_7C_3 et de rattacher les différents composés Mn_7C_3 , Cr_7C_3 , $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ et Fe_7C_3 au même type structural.

L'étude du diagramme ternaire fer-chrome-carbone permet de mieux comprendre le mécanisme de cémentation par le chrome des aciers contenant du carbone.

- 6°) - Des dendrites de nitrure de chrome Cr_2N , formées au cours du refroidissement, sont présentes à la surface du fer cémenté même lorsqu'une purification poussée de l'atmosphère de cémentation est effectuée.

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) - M. PAPAPIETRO, Thèse, Lyon, (1967).
- (²) - F.C. KELLEY, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 43, 1923, p. 35.
- (³) - J. LAISSUS, Revue de Metallurgie, 23, n° 3, 1926, p. 155.
- (⁴) - L.H. MARSHALL, U.S. Patent, 1927, n° 1, 853, p. 369.
- (⁵) - G. BECKER et E. HERTELL, U.K. Patent, 1934, n° 440, p. 641.
- (⁶) - G. BECKER et F. STEINBERG, U.K. Patent, 1937, n° 492, p. 521.
- (⁷) - G. BECKER, K. DAEVES et F. STEINBERG, Z. Phys. Chem. All., 187, 1940, p. 354.
- (⁸) - V.N. NIKOLAEV, Korroziva Metallov Mashgiz, 1932.
- (⁹) - N. IZGARISHEV, Zhur. Khim-Prom., 78, 1941, p. 4.
- (¹⁰) - A.N. MINKEVITCH, Steel Kharkhov, 5/6, 1943, p. 68.
- (¹¹) - N.S. GORBUNOV, Termokhromirovanie Stal. ITEIN, 1944.
- (¹²) - V.I. ARKHAROV, Gazovoe Khromirovanie Ac. Sci. USSR, 1945.
- (¹³) - G.N. DUBININ, Gazovoe Khromirovanie ITEIN, 1946.
- (¹⁴) - P. GALMICHE, Revue de Métallurgie, 47, 1950, p. 192.
- (¹⁵) - R.L. SAMUEL et N.A. LOCKINGTON, Metal Treatm. Drop. Forg., 18, 1951, p. 354-407, p. 440-495.
- (¹⁶) - I.E. CAMPBELL et coll., Trans. Electrochem. Soc., 96, 1949, p. 262.
- (¹⁷) - N.S. GORBUNOV, "Diffuse Coatings on Iron and Steels", Trad. du Russe, Acad. Sci. USSR, 1958.
- (¹⁸) - G.N. DUBININ et N.V. KARJAKIN, Fiz. Metal. Metallov., 9, 1960, p. 832.
- (¹⁹) - Y. GRIBOEDOV, Metallov. Obra. Metal, 3, 1964, p. 48.
- (²⁰) - E.P. MOGILEVSKI, Metallov. Obra. Metal, 5, 1962, p. 35.
- (²¹) - G.N. DUBININ, V.I. BORISOV et V.M. GOLIKOV, Fiz. Metal. Metallov., 20, n° 1, 1965, p. 69.

- (²²) - R.L. SAMUEL, Thèse, Londres, 1965.
- (²³) - C. WAGNER et V. STEIN, Z. Phys. Chem., 192, 1943, p. 129.
- (²⁴) - T.P. HOAR et E.A.G. CROOM, Austral. Eng., 12, 1950, p. 56.
- (²⁵) - H. BUCKLE, La Recherche Aéronautique, 16, 1950, p. 61.
- (²⁶) - G.N. DUBININ, Zhur. Tekh. Fiz., 26, 1956, p. 1345.
- (²⁷) - C. WAGNER, Z. Phys. Chem., 192, 1943, p. 157.
- (²⁸) - P. GALMICHE, Revue de Métallurgie, 7, 1954, p. 489.
- (²⁹) - P. GALMICHE, U.S. Patent, 1957, Dec. 10-2, 816, 048.
- (³⁰) - P. GALMICHE, Revue de Métallurgie, 7, 1954, p. 489
- (³¹) - N.S. GORBUNOV et F.S. BARYSHAWSKAYA, Rep. Acad. Sci. USSR, 9, 1942, p. 37.
- (³²) - F. MALAMAND, Congrès du GAMS, 14, 1951, p. 85.
- (³³) - G. POMEY, Thèse, IRSID, Série A, n° 117, Nov. 1955.
- (³⁴) - R.E. OGILVIE, Conf. Int. Appl. X Ray. Anal. 6 th, Denver, 1957, p. 439.
- (³⁵) - G.D. PRESTON, Phil. Mag., 13, 1932, p. 419.
- (³⁶) - R. CASTAING, Thèse, Paris, 1955, Publication ONERA n° 55.
- (³⁷) - R. CASTAING et J. DESCHAMPS, J. Phys. Radium, 16, 1955, p. 304.
- (³⁸) - J. PHILIBERT, L'Analyse Quantitative en Microanalyse par Sonde Electronique, Publication IRSID, Série B, n° 51, Fév. 1965.
- (³⁹) - L. BREWER, Chem. Rev., 63, 1963, p. 111.
- (⁴⁰) - J. POMEY, Métaux Corrosion Industrie, 306, 1951, p. 49.
- (⁴¹) - H.H. UHLIG, "The Corrosion Handbock", John Wiley and Sons.
- (⁴²) - T. HEUMANN et H. BOHMER, Arch. Eisenhuttenw., 31, 1960, p. 749.
- (⁴³) - "La Diffusion dans les Métaux", Compt. Rend. Coll. Sept. 1956, EINDHOVEN, Bibliothèque Technique Philips.
- (⁴⁴) - BOKSTEIN et coll., Conf. Int. Radioisotopes, Paris, 1, 1958, p. 232.
- (⁴⁵) - M. LASSUS, M. PAPAPIETRO et G. MONNIER, Compt. Rend. Acad. Sci., t 264, Série C, 1967, p. 1256-58.

- (46) - J. TALBOT, Thèse, Paris, 1956.
- (47) - H.W. PAXTON et coll., Trans. Amer. Inst. Min. Engrs., 212, 1958, p. 102.
- (48) - W. JOST, "Diffusion", Academic Press,
- 48bis - (communication de C. WAGNER, p. 69).
- (49) - L.I. IVANOV et N.P. IVANCHEV, Godish. Inz. Shortel, 11, 1959, p. 119.
- (50) - H.W. PAXTON et T. KUNITAKE, Trans. of AIME, 218, 1960, p. 1003.
- (51) - C. WAGNER, J. Metals, Trans. AIME, 4, 1952, p. 91.
- (52) - H. BÜCKLE, (Communication personnelle).
- (53) - K. BUNGARDT, E. KUNZE et E. HORN, Arch. Eisenhüttenw., 29, 1958,
p. 193.
- (54) - G. MONNIER, R. RIVIERE et M. LASSUS, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris,
261, 1965, p. 4094.
- (55) - A. WESTGREN, Jernkont. Ann., 119, 1935, p. 231.
- (56) - J.H. WESTBROOK, Fiche ASTM, 11-550.
- (57) - W. CRAFTS et J.L. LAMONT, Trans. AIME, 135, 1949, p. 957, Fiche ASTM
n° 6-0687.
- (58) - H.J. GOLDSCHMIDT, Fiche ASTM n° 5-0720.
- (59) - H.J. GOLDSCHMIDT, Metallurgia, 40, 1949, 103.
- (60) - J. BEECH et D.H. WARRINGTON, J. Iron Steel Inst., 204, 1966, p. 460.
- (61) - M. LASSUS, R. RIVIERE et G. MONNIER, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris,
264 C, 1967, p. 1057.
- (62) - En collaboration avec J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART, Centre d'Etudes
de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., Vitry-sur-Seine (94).
- (63) - R. FRUCHART, Bull. Soc. Chim., 11, 1963, p. 2652.
- (64) - J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART, C.R. Acad. Sc. Paris, 259, 1964, p. 160.
- (65) - R. FRUCHART, (Communication personnelle).
- (66) - H.C. ECKSTROM et W.A. ADCOCK, J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 1042.
- (67) - J.A. KOHN et D.W. ECKART, Am. Mineralogist., 47, 1962, p. 1422.

- (⁶⁸) - J.A. SNYMAN et F.H. HERSTEIN, 3, 1964, p. 894.
- (⁶⁹) - R. FRUCHART, J.P. SENATEUR, J.P. BOUCHAUD et A. MICHEL, Bull. Soc. Chim., 2, 1965, p. 392.
- (⁷⁰) - V.I. ARKHAROV et S.A. NEMNONOV, Acad. Sci. URSS, 9-10, 1943, p. 32.
- (⁷¹) - J.F. PELTON et J.M. KOKKSKEY, Brit. 886-560, Janv. 10, 1962.
- (⁷²) - J.D. KENNEDY, Materials and Methods, 36, 1952, p. 166.
- (⁷³) - I.S. SERVI et W.D. FORGENG, J. Inst. Metals, 88, 1959-1960, p. 164.
- (⁷⁴) - W.H. SMITH, Thèse Ph.D. Rensselaar. Polyt. Inst., 1958, (L.C. Card No-Mic 59-304).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

La Microanalyse par Sonde Electronique : derniers développements.

Vu

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE, Président

Ch. EYRAUD)

R. RIVIERE { Examineurs

G. MONNIER)

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 10 Juin 1967

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

